

М.В. УШКАЦ

Національний університет кораблебудування ім. Адмірала Макарова
(Просп. Героїв Сталінграду, 9, Миколаїв 54025; e-mail: mykhailo.uscats@nuos.edu.ua)**МОДИФІКАЦІЯ МЕТОДУ ВИБІРКИ
МАЙЄРА ДЛЯ РОЗРАХУНКУ ВІРІАЛЬНИХ
КОЕФІЦІЄНТІВ ВИЩИХ ПОРЯДКІВ**

УДК 533.75+536.4+536.92

Запропоновано комплексну методику обчислення віріальних коефіцієнтів вищих порядків, що поєднує в собі квадратурні методи інтегрування і сучасний статистичний метод вибірки Майєра. На відміну від оригінальної вибірки Майєра дана методика не вимагає наявності вже відомих еталонних віріальних коефіцієнтів для потенціалу твердих сфер і може використовуватися в широкому діапазоні температур при будь-яких потенціалах взаємодії. Крім того, запропонована методика має більшу точність при менших обчислювальних витратах. За її допомогою були отримані нові дані по сьомому віріальному коефіцієнту для потенціалу Леннард-Джонса (12-6).

Ключові слова: віріальний коефіцієнт, незвідний груповий інтеграл, функція Майєра, вибірка Майєра, метод Монте-Карло.

1. Вступ

Теоретичний опис цільних станів речовини і, зокрема, фазових переходів першого роду залишається актуальною проблемою статистичної фізики [1]. Одним з широко відомих підходів, що мають точне статистичне обґрунтування, вже більше сотні років є віріальне рівняння стану, в якому степеневі (віріальні) коефіцієнти визначаються через, так звані, незвідні інтеграли відповідного порядку [2]:

$$B_{k+1} = -\frac{k}{k+1}\beta_k.$$

Нещодавно на базі точного групового розкладання конфігураційного інтеграла був запропонований інший підхід [3–7], що має більшу область застосовності. У рамках цього підходу і конфігураційний інтеграл, і рівняння стану також виражаються через незвідні інтеграли, що робить задачу визначення цих інтегралів (або віріальних коефіцієнтів) ще більш актуальною.

На жаль, навіть для найпростіших модельних потенціалів міжмолекулярної взаємодії ця задача все ще пов'язана зі значними технічними труднощами, незважаючи на швидкі темпи розвитку обчислювальної техніки. Для реалістичних (тих, що враховують і притягання, і відштовхування)

потенціалів квадратурними методами на сьогодні вдається розрахувати віріальні коефіцієнти тільки до п'ятого порядку, включно [8–10].

Абсолютно новий підхід до обчислення віріальних коефіцієнтів був запропонований колективом під керівництвом Девіда Кофке [11–13]. Він заснований на методі зонтичної вибірки (“umbrella sampling” – різновид алгоритму Метрополіс Монте-Карло [14]), де у ролі густини ймовірності використовується підінтегральний вираз (сума різних добутоків функцій Майєра [2]) і, сам по собі, призначений тільки для обчислення віріальних коефіцієнтів, що й визначило його назву – метод вибірки Майєра [11]. На сьогоднішній день для потенціалу Леннард-Джонса (12-6) цей метод дозволив розрахувати при різних температурах значення шостого, сьомого і, навіть, декілька значень восьмого віріального коефіцієнта [12, 13].

Однак метод вибірки Майєра в своїй оригінальній формі має певні обмеження. Він потребує наявності вже відомого еталонного віріального коефіцієнта того порядку, що і шуканий. У ролі таких еталонів використовуються віріальні коефіцієнти для потенціалу твердих сфер, які на сьогодні досить точно визначені до десятого порядку, включно. При високих температурах подібний вибір еталона досить виправданий, але при низьких і навколокритичних температурах принципова ризниця в поведінці потенціалів Леннард-Джонса і

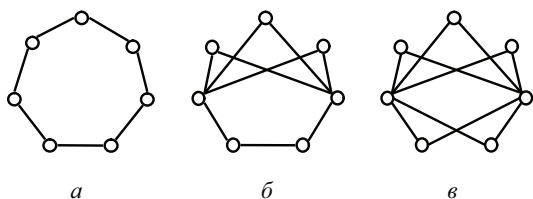


Рис. 1. Деякі з простих графів сьомого віріального коефіцієнта: №1 (а), №14 (б) і №26 (в) згідно з нумерацією в роботі [15]

твердих сфер приводить до значних похибок обчислень.

Метою даних досліджень були подальший розвиток та удосконалення існуючого методу вибірки Майєра, що дозволило б виключити властиві йому обмеження та підвищити його ефективність при розрахунку віріальних коефіцієнтів вищих порядків для самих різних потенціалів міжмолекулярної взаємодії.

2. Теоретичне обґрунтування

Суть вибірки Майєра полягає у визначенні віріального коефіцієнта (або незвідного групового інтеграла) Γ порядку n за вже відомим еталонним інтегралом Γ_0 (варіант прямої вибірки):

$$\Gamma = \Gamma_0 \frac{\langle \gamma / \pi \rangle_\pi}{\langle \gamma_0 / \pi \rangle_\pi} \quad (1)$$

В (1) символ γ означає величину підінтегрального виразу – складної суми добутоків функцій Майєра:

$$f(r_{ij}) = \exp\left(-\frac{u(r_{ij})}{kT}\right) - 1 \quad (2)$$

для різних пар ij з n молекул при заданому потенціалі взаємодії $u(r)$. Величина γ відповідає шуканому інтегралу, а γ_0 – еталонному інтегралу. Функція π в (1) являє собою густину ймовірності, згідно з якою приймається або відкидається дана конфігурація (точка в конфігураційному просторі молекул) відповідно до звичайного алгоритму Метрополіса. Дужки в (1) означають усереднення по всьому ансамблю конфігурацій. Масштаб просторового кроку при переході між точками (конфігураціями) підбирається дослідним шляхом для забезпечення 50-ти відсоткового прийняття конфігурацій [14].

Для зменшення дисперсії одержуваних значень, тобто для підвищення точності та ефективності методу, ключовим є вибір, як еталона (Γ_0, γ_0), так і густини ймовірності (π). Важливо, щоб конфігураційні простори для γ і γ_0 відрізнялися якомога менше, або перекривалися у найбільш вагомих областях, а функція π адекватно відображала б цю вагу. Подібні методи максимально ефективні у випадках, коли конфігураційний простір одного інтеграла є лише частиною простору другого, тобто повністю перекривається ним (звідки і загальна назва методів – зонтична вибірка) [14]. Тоді густину ймовірності π вибирають пропорційною підінтегральному значенню другого інтеграла.

При вибірці Майєра в її оригінальному формулюванні γ та γ_0 обчислюються як повні незвідні групові інтеграли (для всіх можливих комбінацій добутоків функцій Майєра). Тільки γ обчислюється для шуканого потенціалу, а γ_0 – для еталонного потенціалу (твердих сфер).

Для шостого віріального коефіцієнта обчислення як γ , так і γ_0 означає суму по 56 різних комбінаціях (різним графам). Для сьомого коефіцієнта число різних графів досягає вже 468 (!) [15]. У ролі густини ймовірності Д. Кофке з колегами пропонують використовувати $\pi = |\gamma|$.

Необхідно відзначити, що принципова відмінність потенціалів примусила авторів методу використовувати “проміжну” функцію $\gamma_{OS}(\gamma, \gamma_0)$ [16] і замість прямої вибірки реалізовувати, так звану, перекриваючу (overlap sampling). При цьому для обчислення одного значення коефіцієнта проводилося, по суті, два незалежних розрахунки з підбором свого просторового кроку для кожного, та ще й з підбором параметрів функції γ_{OS} [12, 13].

Замість введення “проміжної” функції можна збільшити ефективність обчислень підбором еталонного інтеграла, тобто величини γ_0 . Справа в тому, що із сукупності всіх можливих добутоків функцій Майєра (кожен такий добуток зазвичай зображується відповідним графом), що формують повний незвідний інтеграл будь-якого великого порядку, завжди знайдеться велика кількість таких, які досить просто розраховуються квадратурними методами. Наприклад, 10-ти зв’язковий граф сьомого віріального коефіцієнта (рис. 1 в) по складності інтегрування, практично, не відрізняється від третього віріального коефіцієнта [9, 10]. Не набагато складніше обчислюються квадратурними ме-

тодами також інтеграли, зображені графами (а) і (б) на рис. 1.

Взагалі, з 56 графів шостого віріального коефіцієнта сума по 41 графу може бути розрахована методом квадратур не складніше, ніж четвертий віріальний коефіцієнт [9, 10]. Те саме відноситься до більш ніж 200 з 468 графів сьомого віріального коефіцієнта.

З одного боку, для визначення коефіцієнта залишається обчислити методом вибірки Майєра суму по меншому числу графів, що означає меншу складність та більшу швидкість алгоритму. З іншого боку, вже відомі (тобто попередньо обчислені методом квадратур) прості інтеграли можуть використовуватися як еталонні для визначення Γ_0 та γ_0 .

Для сьомого коефіцієнта всі графи, що не розраховуються методом квадратур, являють собою більш складні варіанти всього трьох простих графів на рис. 1. Вони відрізняються від цих трьох тільки наявністю різних додаткових “зв’язків” між частинками (функцій Майєра). Відсутність такого “зв’язку” можна розглядати як функцію $f_0 \equiv 1$ у добутку. Зважаючи на швидке спадання функції Майєра (2) із відстанню, її наявність в добутку ефективно обмежує конфігураційний простір відповідного інтеграла порівняно з тим, де ця функція замінена на f_0 .

З цієї точки зору, інтеграл, що відповідає найпростішому графу в подібній ієрархії, має загальний для усіх своїх похідних (тобто графів з додатковими “зв’язками”) конфігураційний простір і може служити для них еталоном, а його підінтегральний вираз може бути функцією γ_0 . Вибір простого γ_0 , в свою чергу, спрощує та прискорює алгоритм обчислень, а у ролі густини ймовірності для такого варіанта найлогічніше було б використовувати $\pi = |\gamma_0|$ або $\pi = |\gamma_0| + |\gamma|$.

Для підвищення точності було б бажано вибрати еталонні інтеграли найбільшої складності – з максимально близьким до шуканої суми інтегралів конфігураційним простором. Однак, окремі розрахунки декількох груп інтегралів складно було б назвати ефективним методом визначення всього віріального коефіцієнта. Тим більше, що результуюча похибка, як сума похибок окремих обчислень, може виявитися занадто великою, навіть за малості останніх.

З урахуванням усього зазначеного вище пропонується внести такі зміни в метод розрахун-

ку віріальних коефіцієнтів за допомогою вибірки Майєра:

– Всі інтеграли, що входять до коефіцієнта, попередньо розбиваються на дві групи – ті, що визначатимуться методами квадратур, і ті, які будуть обчислюватися вибіркою Майєра. Для зменшення похибки важливо, щоб внесок другої групи в загальну суму був якомога менше (мова йде саме про сумарну величину складних інтегралів другої групи, а не про їх кількість). Досвід показує, що виключення лише одного інтеграла дуже сильно впливає на всю суму. З метою зменшення цієї суми можна навіть частину одного або декількох інтегралів перемістити з однієї групи до іншої.

– З першої групи вибирається мінімально можливе число еталонних інтегралів, через які виражаються (шляхом додавання нових “зв’язків” у графи) всі інтеграли другої групи. Підінтегральний вираз таких еталонних інтегралів використовується як γ_0 у подальшому розрахунку інтегралів другої групи методом вибірки Майєра. Через дуже складну поведінку відповідних γ та γ_0 , для того, щоб гарантувати коректний облік усіх вагомих конфігурацій, найбільш доречним вибором функції густини ймовірності є $\pi = |\gamma_0| + |\gamma|$.

3. Технічна реалізація

Для дослідження ефективності та адекватності запропонованої комплексної методики розрахунку віріальних коефіцієнтів було вибрано сьомий коефіцієнт для потенціалу Леннарда-Джонса (12-6):

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right].$$

З одного боку, по цьому коефіцієнту вже існують дані для порівняння [12, 13], а, з іншого боку, кількість цих даних, так само як і їх точність (особливо в навіолокритичній області), все ще досить обмежена і додаткові розрахунки могли б істотно доповнити наявну інформацію.

З 468 інтегралів, що входять до сьомого віріального коефіцієнта [15], 156 (2 з них – частково) розраховувались за методом Гаусса [10]. Така кількість була підібрана з метою зменшення суми решти інтегралів в області низьких температур (в області високих температур дані [12, 13] мають достатньо малі похибки і не потребують подальших уточнень).

Сьомий віріальний коефіцієнт для потенціалу Леннард-Джонса (12-6) у безрозмірній формі $B_7^* = B_7/\sigma^{18}$ для різних значень приведеної температури $T^* = kT/\epsilon$. У дужках вказано величину 67% довірчого інтервалу, порядок якого відповідає розряду останньої значущої цифри

T^*	B_7^*	B_7^* з [13]	T^*	B_7^*	B_7^* з [13]	T^*	B_7^*	B_7^* з [13]
0,200	$-5(2) \cdot 10^{26}$		0,9250	$-3,08(4) \cdot 10^4$		1,450	-1,1(6)	
0,250	$-3,8(2) \cdot 10^{20}$		0,9500	$-1,75(4) \cdot 10^4$		1,475	-0,1(8)	
0,300	$-8,19(9) \cdot 10^{16}$		0,9750	$-10,0(2) \cdot 10^3$		1,500	2(1)	
0,400	$-4,64(1) \cdot 10^{12}$		1,0000	$-5,8(2) \cdot 10^3$	$-5,4(2) \cdot 10^3$	1,525	4(1)	
0,500	$-1,342(2) \cdot 10^{10}$		1,0250	$-3,1(1) \cdot 10^3$		1,550	2(1)	
0,550	$-1,466(3) \cdot 10^9$		1,0500	$-2,0(1) \cdot 10^3$		1,575	0,6(8)	
0,575	$-5,448(10) \cdot 10^8$		1,0750	$-1,01(8) \cdot 10^3$		1,600	3(2)	2(1)
0,600	$-2,153(3) \cdot 10^8$	$-2,13(3) \cdot 10^8$	1,1000	-680(70)		1,650	4,1(9)	
0,625	$-9,01(2) \cdot 10^7$		1,1250	-340(50)		1,700	4(1)	
0,650	$-3,97(1) \cdot 10^7$		1,1500	-200(40)		1,800	5,2(7)	
0,675	$-1,809(5) \cdot 10^7$		1,1750	-110(30)		1,900	5,2(6)	
0,700	$-8,62(3) \cdot 10^6$		1,2000	-30(10)	$-60(20)$	2,000	5,2(4)	5,5(2)
0,725	$-4,23(2) \cdot 10^6$		1,2250	-12(9)		2,100	4,9(3)	
0,750	$-2,114(9) \cdot 10^6$		1,2500	-10(7)		2,250	4,2(3)	
0,775	$-1,102(5) \cdot 10^6$		1,2625	-4(6)		2,500	3,2(2)	
0,800	$-5,84(3) \cdot 10^5$	$-5,87(10) \cdot 10^5$	1,2750	4(5)		3,000	1,67(9)	1,77(1)
0,825	$-3,15(2) \cdot 10^5$		1,2875	6(5)		4,000	0,71(3)	0,728(4)
0,850	$-1,71(1) \cdot 10^5$		1,3000	4(4)		5,000	0,34(4)	
0,875	$-9,7(1) \cdot 10^4$		1,3500	1(4)		7,000	0,13(3)	
0,900	$-5,38(7) \cdot 10^4$		1,4000	-0,7(5)		10,00	0,05(2)	0,0698(2)

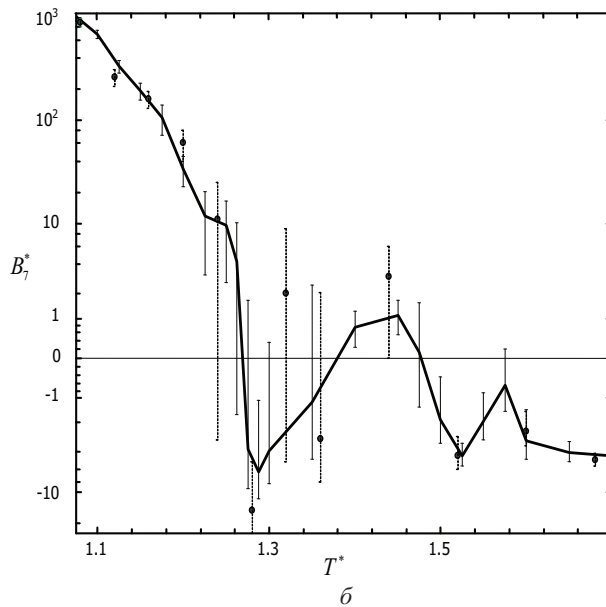
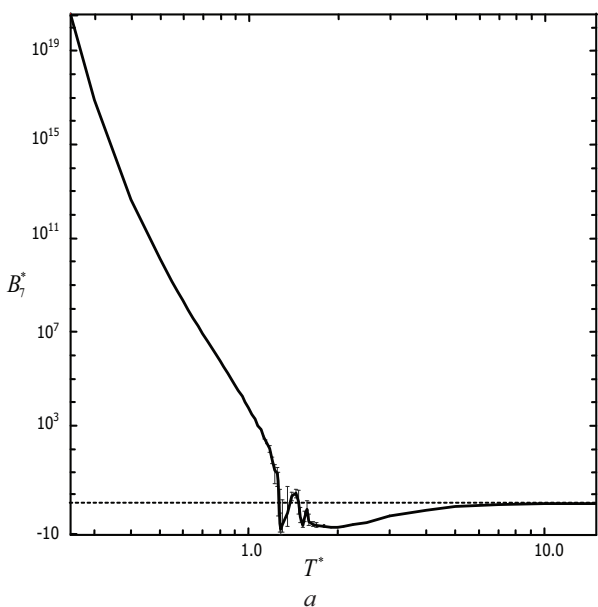


Рис. 2. Сьомий віріальний коефіцієнт потенціалу Леннард-Джонса в інтервалі приведеної температури 0,25–15 (а) та в навіколкритичній області (б). Вертикальні відрізки показують 67% довірчий інтервал. Точки (б) відповідають даним [13] з таким самим довірчим інтервалом (пунктирні відрізки)

Сучасні графічні процесори можуть реалізувати апаратну багатопоточність, що робить повторювані операції над числами з плаваючою комою в сотні разів ефективніше порівняно із аналогічними розрахунками на базі центрального процесора. Можливості обчислювальних функцій графічного процесора сьогодні надають (приблизно в рівному обсязі) платформа CUDA і бібліотека DirectX11 (за допомогою технології ComputeShader).

Для прискорення розрахунків використовувався саме другий варіант (DirectX11). Однією процедурою обчислювалися як сума всіх 156 інтегралів, так і окремі еталонні інтеграли для використання на наступному етапі розрахунків. Для кожної з вибраних температур обчислювалися значення для 30, 60 і 120 вузлів Гаусса, а похибка оцінювалася процесом Ейткена [17].

Решта інтегралів сьомого коефіцієнта (314, включаючи 2 неповних) була розділена на 3 групи: 148 тих, що можна отримати додаванням зв'язків до простого інтеграла, зображеного графом (а) на рис. 1, 122 похідних від графа (б) та 44 похідних від графа (в) на тому самому рисунку. Саме ці три інтеграли і були вибрані як еталонні.

При комп'ютерній реалізації алгоритму вибірки Майєра також використовувалася багатопоточна технологія ComputeShader бібліотеки DirectX11. Кожен потік моделював свій зразок з семи молекул та використовував свій власний генератор випадкових чисел. Зважаючи на неможливість реалізації у багатопотоковому режимі вихору Мерсенна, деякі автори [13] використовують в подібних випадках лінійний конгруентний генератор. Але порівняно малий період цього генератора ($\sim 2^{32}$) може призводити до значних кореляцій результатів. Тому для кожного потоку використовувався трохи складніший генератор з більшим періодом ($\sim 2^{88}$) Taus88 [18].

Було реалізовано три різних варіанти прямої вибірки Майєра:

– Незалежно одна від одної за формулою (2) визначалися три величини: сума 148 інтегралів (як γ) при еталонному інтегралі (а) на рис. 1 (як γ_0), сума 122 інтегралів при еталонному інтегралі (б) та сума 44 інтегралів при еталонному інтегралі (в) на рис. 1.

– Визначалися дві незалежні суми: 148 інтегралів при еталонному інтегралі (а) та 166 інтегралів при еталонному інтегралі (б) на рис. 1.

– Визначалася сума відразу всієї решти – 314 інтегралів (γ) при еталонному інтегралі (γ_0), як суми інтегралів (а) і (б) на рис. 1.

Незважаючи на те, що в перших двох варіантах збіжність окремих результатів була кращою, сумарна похибка виявилася того самого порядку, що і в останньому варіанті. Тому для безпосередніх розрахунків використовувався, все ж таки, варіант із розрахунком одразу всієї суми, як найбільш ефективний.

Результати розрахунків у безрозмірному вигляді $B_7^* = B_7/\sigma^{18}$ наведені в таблиці та на рис. 2.

Для різних приведених температур $T^* = kT/\epsilon$ проводилося від 50 до 400 дослідів по $5 \cdot 10^9$ точок (конфігурацій) кожен. Для порівняння також приведені дані [13], отримані перекриваючою (!) вибіркою Майєра в оригінальній формі за допомогою 432–18800 окремих дослідів по 10^9 точок кожен.

Отримані дані дозволяють зробити висновок про те, що запропонована методика ефективніше звичайної вибірки Майєра, принаймні в області низьких температур, як це й було заплановано. За її допомогою були вперше одержані значення сьомого віріального коефіцієнта потенціалу Ленард-Джонса для температур нижче $0,6 \cdot \epsilon/k$ і доповнені дані в навіолокритичній області.

4. Висновки

Було внесено істотні зміни у відомий метод розрахунку віріальних коефіцієнтів вищих порядків, заснований на, так званій, вибірці Майєра. Розроблена комплексна методика поєднує в собі переваги як квадратурних методів, так і самої вибірки Майєра.

Найголовнішими її перевагами є гнучкість і універсальність – вона не потребує знання еталонного віріального коефіцієнта того ж порядку, отриманого іншими методами для простіших потенціалів, та може застосовуватися в будь-якому діапазоні температур для різних потенціалів взаємодії.

Крім того, запропонована методика має більшу точність при менших обчислювальних витратах, що відіграє ключову роль при розрахунках віріальних коефіцієнтів високих порядків.

До недоліків методики можна віднести її відносну складність – вона вимагає значної дослідни-

цької роботи на етапі підготовки, але всі ці попередні зусилля окупаються ефективністю самих обчислень.

1. A. Isihara, *Statistical physics* (Academic Press, New York, 1971).
2. J.E. Mayer and M.G. Mayer, *Statistical Mechanics* (John Wiley, New York, 1977).
3. M.V. Ushcats and S.S. Koval, *Fiz. Aerodispers. Sist.* **46**, 64 (2009).
4. М.В. Ушкац, Вісник Харківського Національного Університету ім. В.Н. Каразіна **17**, 6 (2012).
5. M.V. Ushcats, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 040601 (2012).
6. M.V. Ushcats, *Phys. Rev. E* **87**, 042111 (2013).
7. M.V. Ushcats, *J. Chem. Phys.* **138**, 094309 (2013).
8. J.A. Barker, P.J. Leonard, and A. Pompe, *J. Chem. Phys.* **44**, 4206 (1966).
9. М.В. Ушкац, С.С. Коваль, С.В. Коваль, *MOTROL* **14**, 119 (2012).
10. М.В. Ушкац, *УФЖ* **59**, № 2, 173 (2014).
11. J.K. Singh and D.A. Kofke, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 220601 (2004).
12. A.J. Schultz and D.A. Kofke, *Mol. Phys.* **107**, 2309 (2009).
13. A.J. Schultz, N.S. Barlow, V. Chaudhary, and D.A. Kofke, *Mol. Phys.* **111**, 535 (2013).
14. D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation – From Algorithms to Applications* (Academic Press, New York, 2002).
15. W.G. Hoover and A.G. De Rocco, *J. Chem. Phys.* **36**, 3141 (1962).
16. С.Н. Беннетт, *J. Comput. Phys.* **22**, 245 (1976).
17. В.И. Крылов, *Приближенное значение интегралов* (Наука, Москва, 1967).
18. P. L'Ecuyer, *Math. Comput.* **65**, 203 (1996).

Одержано 24.12.13

М.В. Ушкац

МОДИФИКАЦИЯ МЕТОДА ВЫБОРКИ МАЙЕРА ДЛЯ РАСЧЕТА ВИРИАЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЫСШИХ ПОРЯДКОВ

Резюме

Предлагается комплексная методика вычисления вириальных коэффициентов высших порядков, сочетающая в себе квадратурные методы интегрирования и современный статистический метод выборки Майера. В отличие от оригинальной выборки Майера, данная методика не требует наличия уже известных эталонных вириальных коэффициентов для потенциала твердых сфер и может использоваться в широком диапазоне температур при любых потенциалах взаимодействия. Кроме того, предлагаемая методика обладает большей точностью при меньших вычислительных затратах. С ее помощью были получены новые данные по седьмому вириальному коэффициенту для потенциала Леннарда-Джонса (12-6).

M. V. Ushcats

MODIFICATION OF THE MAYER SAMPLING METHOD FOR THE CALCULATION OF HIGH-ORDER VIRIAL COEFFICIENTS

Summary

A technique for the calculation of high-order virial coefficients, which combines the quadrature integration and the Mayer sampling Monte Carlo method (MSMC), is proposed. Unlike the original MSMC, this technique does not require to know the reference coefficients for the hard-sphere potential and can be used in a wide range of temperatures and for various interaction potentials. In addition, the proposed method has a higher accuracy at lower computational costs. It has been used to obtain some new data on the seventh virial coefficient of the Lennard-Jones (12-6) model.