Расчёт плотности состояний классической многочастичной системы с помощью модифицированного алгоритма Вонга-Ландау

А.С. Ларкин, В.С. Филинов, П.Р. Левашов

ОИВТ РАН, Москва

Содержание доклада

- Основные понятия
  - плотность состояний
  - связь с термодинамическими величинами
- Алгоритм Вонга-Ландау
  - основная идея
  - общая схема
  - Модификации
- Модель мягких сфер
  - плотность состояний
  - термодинамические величины

Плотность состояний

- Рассматривается классическая система N частиц с парным взаимодействием
- Факторизуются вклады: $(\dot{q}_1, \dot{q}_2, \ldots, \dot{q}_N)$
  - Кинетический – распределение Максвелла для скоростей
  - Потенциальный – распределение Больцмана для координат $(q_1, q_2, \ldots, q_N)$
- Спектр потенциальной энергии непрерывен:

$$U_{min} \leqslant U(q) \leqslant U_{max}$$

- Плотность состояний

$$G(U) = \frac{\text{число состояний} \quad U \leqslant U(q) \leqslant U + \Delta U}{\Delta U}$$

Связь с термодинамическими величинами

- Плотность состояний зависит от $N,\ V,\ \varphi(r)$
- Вдоль изохоры $V = const$ при любой температуре $T > 0$ определены ТД величины:
  - статистическая сумма $Z_{pot}(T) = \int dU \exp(-U/T)$
  - ТД-вероятность $w(U) = Z_{pot}^{-1}(T) G(U) \exp(-U/T)$
  - свободная энергия $F_{pot}(T) = -T \ln[Z_{pot}(T)]$
  - внутренняя энергия $\overline{E_{pot}}(T) = Z_{pot}^{-1}(T) \int dU\, U \exp(-U/T)$
  - средний квадрат энергии $\overline{E^2_{pot}}(T) = Z_{pot}^{-1}(T) \int dU\, U^2 \exp(-U/T)$
  - теплоёмкость $C_{V\,pot}(T) = \dfrac{\overline{E^2_{pot}}(T) - [\overline{E_{pot}}(T)]^2}{T^2}$
  - энтропия $S_{pot}(T) = \dfrac{\overline{E_{pot}}(T) - F_{pot}(T)}{T}$

Алгоритм Вонга-Ландау: основная идея

- Гистограммный метод Монте-Карло
- Если бы плотность состояний $G(U)$ была известна:
  - организовать случайные блуждания $q \Rightarrow q'$ с вероятностью принятия шага

$$W(q \Rightarrow q') = max[1, G(U(q))/G(U(q'))]$$

  - в результате – случайная выборка состояний q с распределением

$$H(U(q)) \propto G^{-1}(U(q))$$

  - распределение по энергии - константа

$$P(U) = H(U)G(U) = const$$

Алгоритм Вонга-Ландау: общая схема

- Плотность состояний - гистограмма $G_i = G(U_i)/G(U_1)$
- Распределение по энергии – гистограмма $P_i = P(U_i)$

$$U_i = U_{min} + i\Delta U, \quad \Delta U = (U_{max} - U_{min})/N_{cl}, \quad i = 1,2,\ldots N_{cl}$$

- Начальное приближение: $G_i = 1, \quad P_i = 0, \quad f = \exp(1)$
- Прогон алгоритма:

1) сделать пробный шаг $q \Rightarrow q'$; вычислить $U(q), \quad U(q')$
2) принять с вероятностью $W(q \Rightarrow q') = max[1, G(U(q))/G(U(q'))]$ если принят, то $q := q'$, если отклонён, то $q := q'$
3) модифицировать гистограммы: $G_i := G(U_i) f, \quad P_i := P_i + 1$
4) Если гистограмма P_i плоская, то $P_i := 0, \quad f := f^{1/2}$, goto 1)

- Завершение – по достижении $f \leq 1.00000002$

Алгоритм Вонга-Ландау: модификация

- Шаги дополнительного типа
  - замена конфигурации в текущей ячейке

$$q \Rightarrow q': \; U_i - \Delta U \leq U(q), U(q') \leq U_i + \Delta U$$

  - обеспечивают эргодичность случайных блужданий вблизи U_{min}
- Линейная интерполяция $\tilde{\Omega} = \ln[G(U)/G(U_1)]$ при вычислении вероятностей перехода
- Критерий “плоской гистограммы” $\frac{max(P_i)}{1+x} \leq \langle P_i \rangle \leq \frac{min(P_i)}{1-x}$
- Параллельная программа (Fortran + OpenMP)
  - каждый процессор осуществляет случайное блуждание с собственными q, q', $U(q)$, $U(q')$, $W(q \Rightarrow q')$
  - гистограммы G_i, P_i - общие

Модель мягких сфер

- Классическая система из N частиц с парным взаимодействием

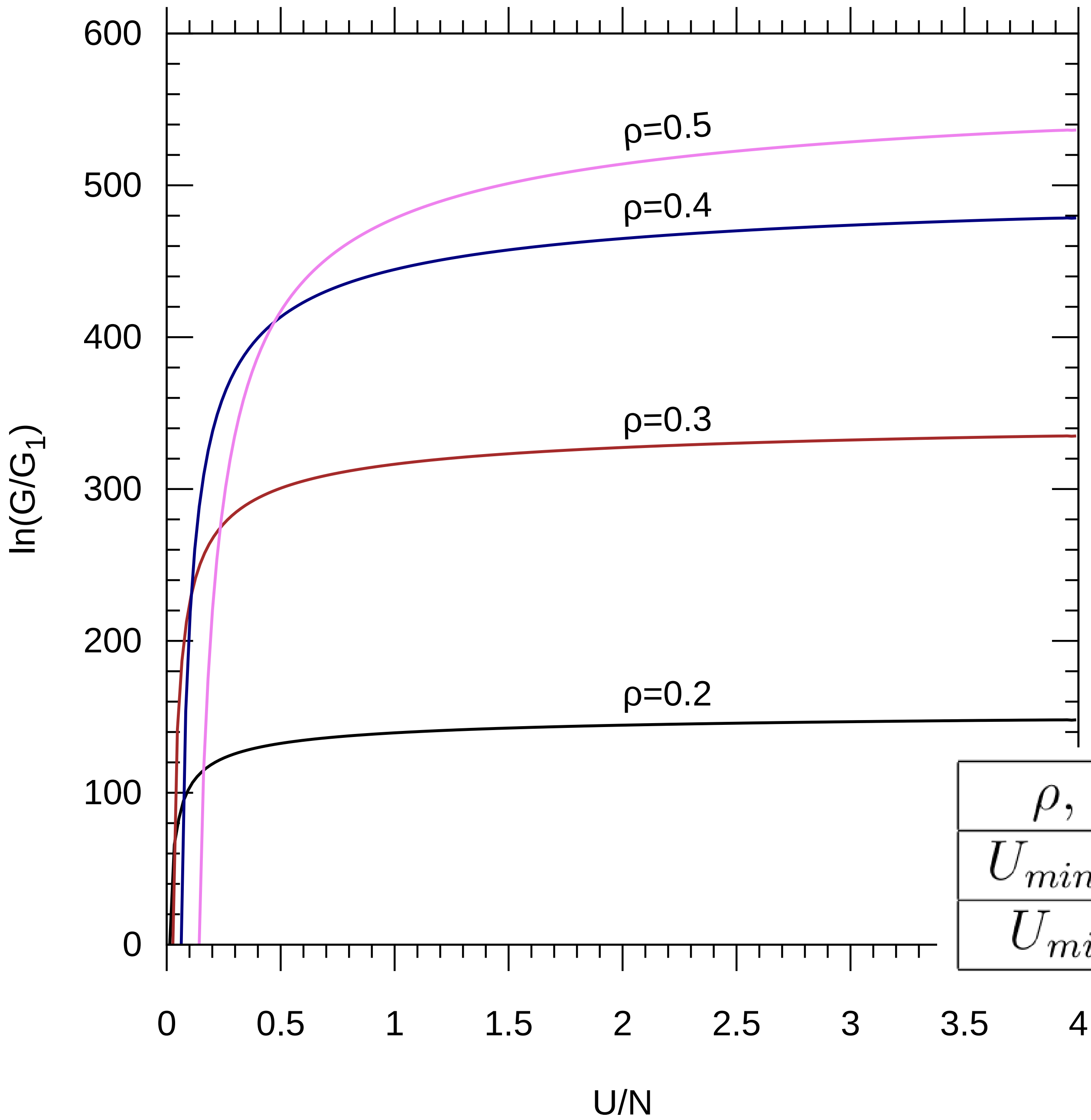
$$\varphi(r)=\varepsilon\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}$$

- Термодинамические свойства определяются одним безразмерным параметром

$$\bar{\rho}=\left(\frac{\varepsilon}{T}\right)^{1/4}\rho\sigma^{3}$$

- Является удобной тестовой моделью, так как свойства были детально исследованы различными аналитическими и численными методами

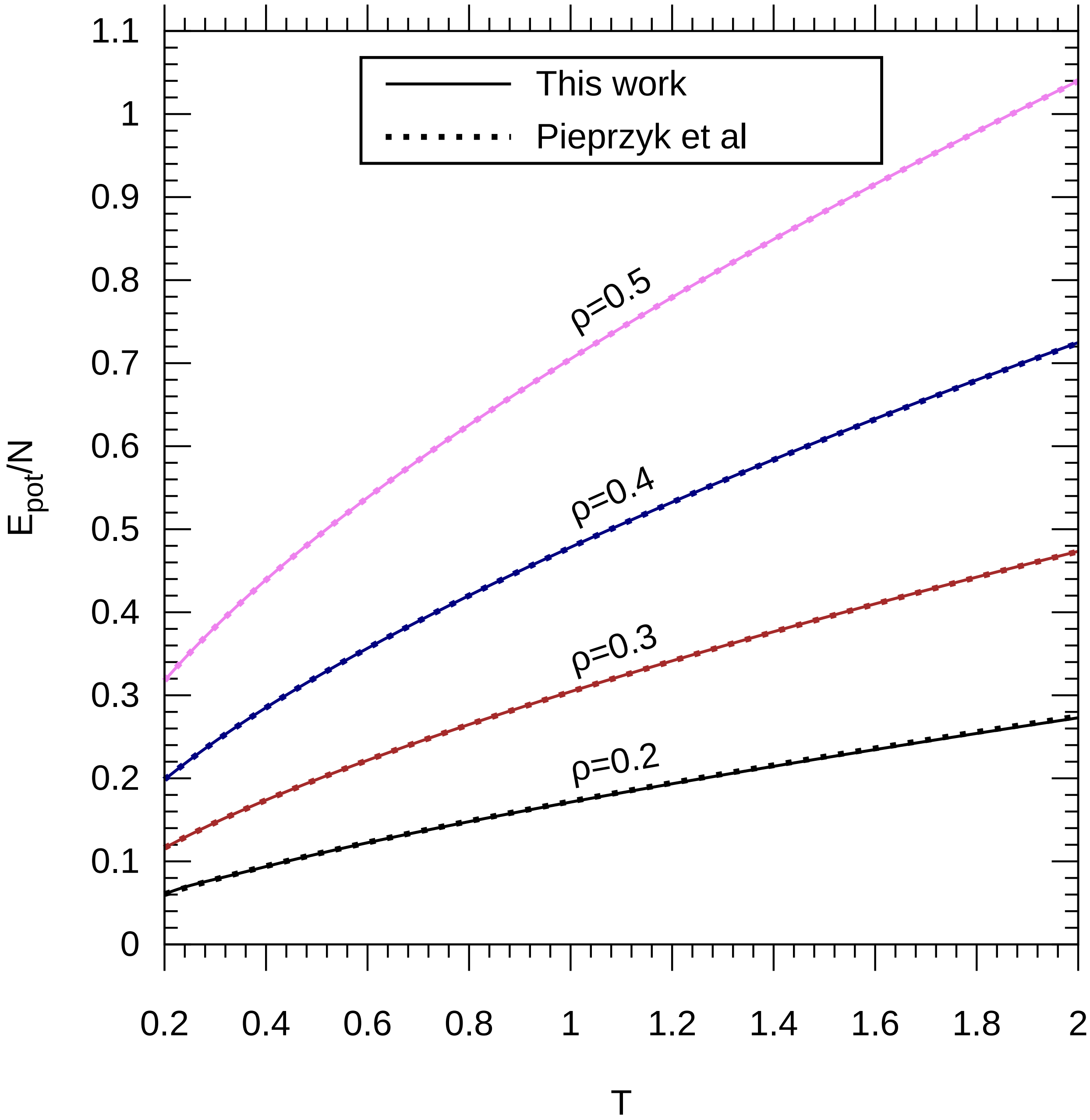
Плотность состояний



- N=125
- Периодические ГУ
- U_{min0} – точное значение минимума
- U_{min} – использовано в расчёте
- $U_{max} = 500\varepsilon$
- $N_{cl} = 200$, $\Delta U \approx 2.5\varepsilon$

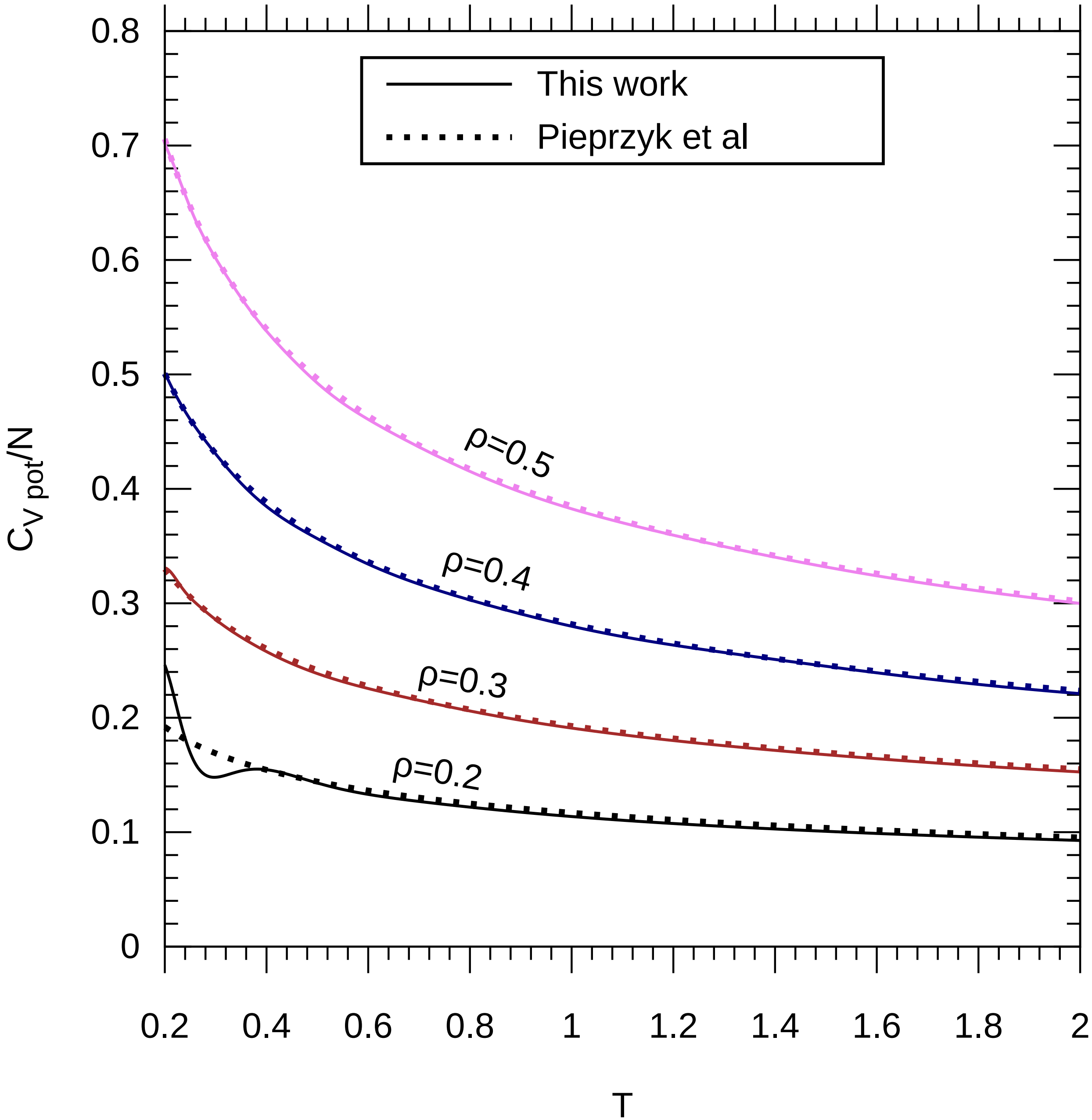
ρ, σ^{-3}	0.2	0.3	0.4	0.5
U_{min0}, ε	0.4	1.7	5.3	12.8
U_{min}, ε	0.4	2.1	6.7	16.6

Внутренняя энергия



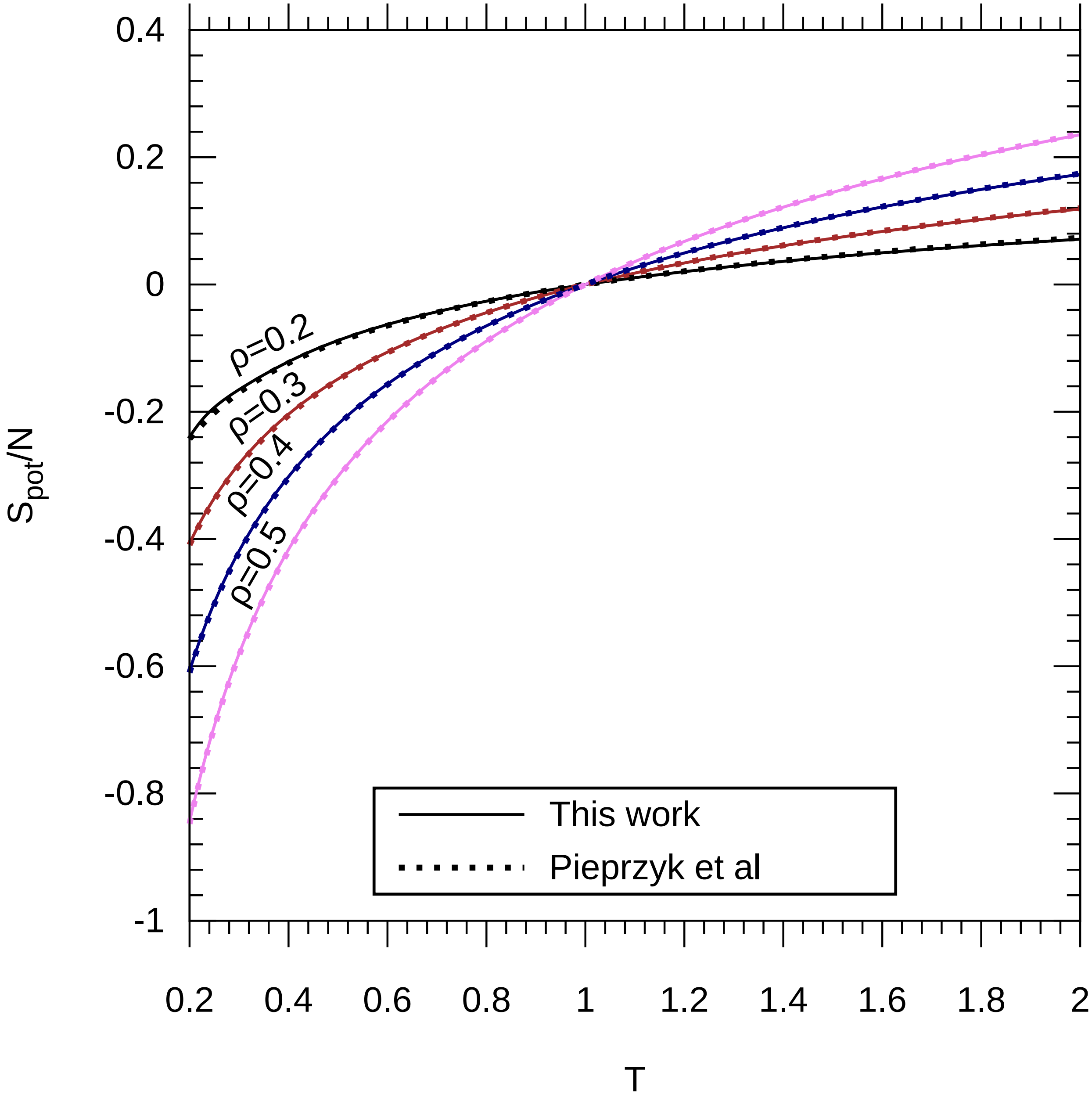
S. Pieprzyk, D.M. Heyes, and A.C. Branca, "Thermodynamic properties and entropy scaling law for diffusivity in soft spheres", Phys. Rev. E., vol.90, p. 012106, Jul 2014.

Теплоёмкость



S. Pieprzyk, D.M. Heyes, and A.C. Branca, “Thermodynamic properties and entropy scaling law for diffusivity in soft spheres”, Phys. Rev. E., vol.90, p. 012106, Jul 2014.

Энтропия



S. Pieprzyk, D.M. Heyes, and A.C. Branca, “Thermodynamic properties and entropy scaling law for diffusivity in soft spheres”, Phys. Rev. E., vol.90, p. 012106, Jul 2014.

Заключение

- Разработана модифицированная версия алгоритма Вонга-Ландау для расчёта плотности состояний классических систем частиц с парным потенциалом взаимодействия
- Тестирование на модели мягких сфер показывает большую точность метода при вычислении основных термодинамических величин
- Главная трудность на данный момент – быстрый рост плотности состояний вблизи минимума энергии; планируется использовать неравномерную сетку

Спасибо за внимание!