

Mathematical Subject Classification: 82B05, 82B26, 82B80, 82D05, 82D15  
УДК 533.75+536.4+536.92

**М. В. Ушкац, К. Д. Евфимко**

Национальный университет кораблестроения имени адмирала Макарова

## **ШЕСТОЙ ВИРИАЛЬНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОТЕНЦИАЛА ЛЕННАРД-ДЖОНСА**

**Ушкац М. В., Евфимко К. Д. Шостий віріальний коефіцієнт для модифікованого потенціалу Леннарда-Джонса.** Для модифікованого потенціалу Леннарда-Джонса (mLJ), який має кінцевий радіус взаємодії, але зберігає при цьому неперервність у енергії та силі, розраховані значення шостого віріального коефіцієнта в діапазоні приведених температур  $0,2 \div 100$ . Ці дані, у свою чергу, дозволили отримати теоретичні значення критичних параметрів mLJ системи, близькі до експериментальних. При розрахунках використовувалась комплексна методика, що комбінує у собі квадратурні методи числового інтегрування та сучасний статистичний метод вибірки Майєра. Ця методика продемонструвала більшу універсальність та ефективність у порівнянні із оригінальною вибіркою Майєра.

**Ключові слова:** віріальний коефіцієнт, незвідний груповий інтеграл, квадратурне інтегрування, вибірка Майєра, модифікований потенціал Леннарда-Джонса.

**Ушкац М. В., Евфимко К. Д. Шестой вириальный коэффициент для модифицированного потенциала Леннарда-Джонса.** Для модифицированного потенциала Леннарда-Джонса (mLJ), имеющего конечный радиус взаимодействия, но сохраняющего, при этом, непрерывность в энергии и силе, рассчитаны значения шестого вириального коэффициента в диапазоне приведенных температур  $0,2 \div 100$ . Эти данные, в свою очередь, позволили получить теоретические значения критических параметров mLJ системы, близкие к экспериментальным. При расчетах использовалась комплексная методика, сочетающая в себе квадратурные методы численного интегрирования и современный статистический метод выборки Майера. Эта методика продемонстрировала большую универсальность и эффективность по сравнению с оригинальной выборкой Майера.

**Ключевые слова:** вириальный коэффициент, неприводимый групповой интеграл, квадратурное интегрирование, выборка Майера, модифицированный потенциал Леннарда-Джонса.

**Ushcats M. V., Evfimko K. D. The sixth virial coefficient for the modified Lennard-Jones potential.** In the wide range of dimensionless temperatures  $0.2 \div 100$ , the sixth virial coefficient has been calculated for the modified Lennard-Jones potential (mLJ), which has a finite radius of interaction, while has no discontinuity in its energy and force. In turn, the data have allowed getting the theoretical values of critical parameters for mLJ system close enough to the experimental ones. In the computations, the new technique has been used, which combines the quadrature numerical integration and the Mayer Sampling Monte Carlo method (MSMC). This technique has demonstrated a higher universality and efficiency in comparison to the original MSMC.

**Key words:** virial coefficient, irreducible cluster integral, quadrature integration, Mayer Sampling Monte Carlo, modified Lennard-Jones potential.

**ВВЕДЕНИЕ.** В исследованиях поведения термодинамических систем большой плотности реальное воздействие молекул друг на друга часто моделируется упрощенными аналитическими выражениями силы или потенциальной энергии (потенциала) взаимодействия для каждой отдельной пары молекул [1].

Одним из самых известных и широко используемых модельных потенциалов подобного рода является двухпараметрический потенциал Леннарда-Джонса (LJ) 12-6 [2, 3], в котором энергия отталкивания обратно пропорциональна 12-й степени расстояния между молекулами, а энергия притяжения — 6-й степени этого расстояния.

К сожалению, бесконечный радиус взаимодействия LJ потенциала создает значительные технические трудности при проведении численных экспериментов, как на базе метода Монте-Карло [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11], так и с помощью методов молекулярной динамики [9, 10, 11, 12, 13, 14]. В последние годы при компьютерном моделировании все большую популярность приобретает так называемый модифицированный потенциал Леннарда-Джонса (mLJ) [15, 16, 17]

$$u(r) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] + C_1; & r \leq 2,3\sigma \\ C_2 \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} + C_3 \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 + C_4 \left(\frac{r}{\sigma}\right)^2 + C_1; & 2,3\sigma < r < 2,5\sigma \\ 0; & r \geq 2,5\sigma \end{cases}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon$  — энергия диссоциации парной связи;  $\sigma$  — расстояние, на котором потенциал первый раз достигает нулевого значения;  $C_1 = 0,0163169237 \cdot \varepsilon$ ;  $C_2 = 3136,5686 \cdot \varepsilon$ ;  $C_3 = -68,069 \cdot \varepsilon$ ;  $C_4 = -0,0833111261 \cdot \varepsilon$ ;  $C_5 = 0,746882273 \cdot \varepsilon$ .

Этот потенциал (1) и его производная (соответствующая сила взаимодействия) не имеют разрывов и полностью обращаются в ноль на дистанции в  $2,5\sigma$ , что положительно выделяет mLJ потенциал среди других и делает его хорошим кандидатом на роль универсального эталона при сравнении различных теоретических и экспериментальных подходов и оценке их адекватности.

С другой стороны, в теоретических исследованиях mLJ потенциал пока не нашел широкого использования. В работе [18] для этого потенциала были впервые получены вириальные коэффициенты до пятого порядка, включительно. Расчеты, проведенные там же [18] на основе вириального уравнения и альтернативных выражений конфигурационного интеграла [19, 20, 21], показали достаточно хорошее совпадение с результатами численных экспериментов при не слишком больших плотностях. Однако в области конденсации пяти коэффициентов оказалось недостаточно для адекватного описания поведения mLJ системы. В частности, теоретические значения критических параметров этой системы [18] все еще значительно отличаются от экспериментальных [15, 16, 17].

Поэтому целью данной работы был расчет шестого вириального коэффициента для mLJ системы в широком интервале температур, что позволило бы уточнить теоретическое описание ее поведения в области большой плотности.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

**1. Методика расчетов.** Согласно Майеру [22], вириальный коэффициент  $(k+1)$ -го порядка в разложении давления по степеням плотности определяется выражением

$$B_{k+1} = -\frac{k}{k+1} \beta_k, \quad (2)$$

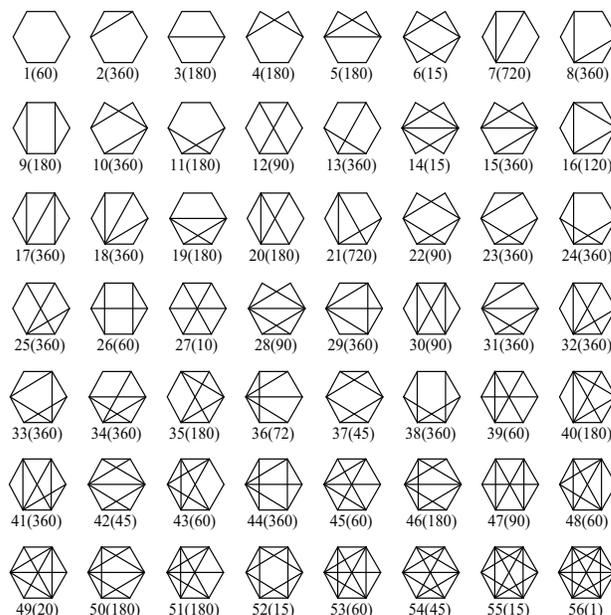


Рис. 1. Неприводимые графы шестого вириального коэффициента. Числа в скобках показывают кратность (вес) в общей сумме

где  $\beta_k$  — так называемый неприводимый групповой интеграл  $k$ -го порядка. При заданном потенциале взаимодействия  $u(r)$  величина  $\beta_k$  определяется как деленный на  $k!V$  интеграл суммы всех возможных произведений функций Майера

$$f(r) = \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right) - 1 \quad (3)$$

для всех пар из  $(k+1)$  молекул по их конфигурационному пространству, который при этом не выражается через неприводимые интегралы более низких порядков.

Традиционные квадратурные методы, даже с использованием современных вычислительных средств, позволяют рассчитать неприводимые интегралы первого, второго, третьего и четвертого порядков (второй, третий, четвертый и пятый вириальные коэффициенты) [18, 23, 24]. Причем расчеты четвертого неприводимого интеграла оказываются очень громоздкими и требуют значительных вычислительных затрат [18].

Определение пятого неприводимого интеграла, с учетом симметрии относительно перестановок индексов шести молекул, означает суммирование 56 различных интегралов. Если функцию Майера (3) представить как линию, соединяющую пару молекул (“связь” молекул), то все эти интегралы можно изобразить в виде графов на рис. 1, где показаны также вес или кратность каждого интеграла (графа) в общей сумме. Расчет всей суммы квадратурными методами потребовал бы колоссальных вычислительных затрат и не представляется возможным даже с использованием самой современной техники.

Совершенно новый подход к вычислению вириальных коэффициентов был предложен коллективом под руководством Дэвида Кофке [25, 26, 27]. Он основан на методе зонтичной выборки (“umbrella sampling” – разновидность алгоритма Метрополиса Монте-Карло [9]), где в качестве плотности вероятности используется само подинтегральное выражение (сумма различных произведений функций Майера) и сам по себе предназначен только для вычисления вириальных коэффициентов, что и определило его название – метод выборки Майера [25].

Суть выборки Майера состоит в определении неприводимого группового интеграла  $\Gamma$  порядка  $n$  по уже известному эталонному интегралу  $\Gamma_0$  (вариант прямой выборки)

$$\Gamma = \Gamma_0 \frac{\langle \gamma / \pi \rangle_\pi}{\langle \gamma_0 / \pi \rangle_\pi}. \quad (4)$$

В (4) символ  $\gamma$  означает величину подинтегрального выражения для искомого интеграла, а  $\gamma_0$  – для эталонного интеграла. Функция  $\pi$  в (4) представляет собой плотность вероятности, согласно которой принимается или отвергается данная конфигурация (точка в конфигурационном пространстве  $n$  молекул) в соответствии с обычным алгоритмом Метрополиса. Угловые скобки означают усреднение по всему ансамблю конфигураций.

В оригинальном варианте выборки Майера в качестве эталонных интегралов используются вириальные коэффициенты для потенциала твердых сфер, которые на сегодня довольно точно определены до десятого порядка, включительно. При высоких температурах подобный выбор эталона достаточно оправдан, но при низких и околоскритических температурах принципиальная разница в поведении потенциалов Леннарда-Джонса и твердых сфер приводит к очень большим погрешностям вычислений. Поэтому при вычислении вириальных коэффициентов высоких порядков вместо прямой выборки (“direct sampling” в оригинальной формулировке) используется так называемая перекрывающаяся (“overlap sampling”) [28], которая, как минимум, удваивает сложность алгоритма и время вычислений. Но даже и в этом случае погрешности остаются довольно значительными, и для получения достоверных значений приходится использовать очень большое число шагов вычислений.

С целью повышения эффективности расчетов предлагается сочетание метода выборки Майера с квадратурными методами. Такое сочетание возможно благодаря тому, что из совокупности всех графов, формирующих полный неприводимый интеграл любого порядка, всегда найдется множество тех, которые достаточно просто рассчитываются методом квадратур.

При этом, с одной стороны, для определения вириального коэффициента останется вычислить методом выборки Майера сумму по меньшему числу графов, что означает большую скорость и простоту алгоритма при меньших погрешностях.

С другой стороны, уже известные (т. е. предварительно вычисленные методом квадратур) простые интегралы вполне могут использоваться как эталонные для определения  $\gamma_0$  в (4). Действительно, усложнение графов означает добавление новых “связей” (функций Майера), а значит, и ограничение фазового пространства соответствующих интегралов. С этой точки зрения интеграл, соответствующий самому простому графу в подобной иерархии, обладает общим для всех

своих производных (т. е. графов с дополнительными “связями”) конфигурационным пространством и может служить для них естественным эталоном. Такой выбор  $\gamma_0$  еще больше упрощает и ускоряет вычисления по сравнению с оригинальной методикой, где  $\gamma_0$  вычисляется по тому же алгоритму, что и  $\gamma$ , только для другого потенциала взаимодействия.

**2. Техническая реализация.** Для произвольной тройки молекул  $i, j$  и  $n$  для случая, когда последняя молекула связана функциями Майера только с двумя первыми, определим интеграл по всем возможным положениям в пространстве молекулы  $n$  при фиксированных  $i$  и  $j$  как функцию

$$\Phi(s_{ij}) = \frac{\pi\sigma^3}{2\sqrt{s_{ij}}} \int_0^\infty f(\sigma\sqrt{s_{in}}) ds_{in} \int_{(\sqrt{s_{ij}}-\sqrt{s_{in}})^2}^{(\sqrt{s_{ij}}+\sqrt{s_{in}})^2} f(\sigma\sqrt{s_{jn}}) ds_{jn}, \quad (5)$$

где  $s_{ij} = r_{ij}^2/\sigma^2$  – безразмерный квадрат расстояния между частицами с соответствующими номерами.

Двумерное интегрирование в (5) методом квадратур означает суммирование по узлам двумерной сетки переменных  $s_{in}$  и  $s_{jn}$ . К этому суммированию добавляется однократное, сферически симметричное, интегрирование по  $s_{ij}$ .

С помощью функции (5) и подобных ей, т. е. трехмерным суммированием, могут быть рассчитаны 15 из 56 графов пятого неприводимого интеграла (интегралы 1–10, 14–18 на рис. ). Например, если на шестиугольных графах 1–3 (рис. ) молекулы в крайних левой и правой вершинах обозначить как 1 и 2, а ближайших к молекуле 2 соседей – 3 и 4, то соответствующие интегралы будут иметь вид

$$\begin{aligned} \beta_1 &= 60 \times \int_0^\infty 4\pi s_{12}^2 ds_{12} \left[ \frac{\pi\sigma^3}{2\sqrt{s_{12}}} \int_0^\infty \Phi(s_{13}) ds_{13} \int_{(\sqrt{s_{12}}-\sqrt{s_{13}})^2}^{(\sqrt{s_{12}}+\sqrt{s_{13}})^2} f(\sigma\sqrt{s_{23}}) ds_{23} \right]^2; \\ \beta_2 &= 360 \times \int_0^\infty 4\pi s_{12}^2 ds_{12} \frac{\pi\sigma^3}{2\sqrt{s_{12}}} \int_0^\infty \Phi(s_{13}) ds_{13} \int_{(\sqrt{s_{12}}-\sqrt{s_{13}})^2}^{(\sqrt{s_{12}}+\sqrt{s_{13}})^2} f(\sigma\sqrt{s_{23}}) ds_{23} \times \\ &\times \frac{\pi\sigma^3}{2\sqrt{s_{12}}} \int_0^\infty \Phi(s_{14}) f(\sigma\sqrt{s_{14}}) ds_{14} \int_{(\sqrt{s_{12}}-\sqrt{s_{14}})^2}^{(\sqrt{s_{12}}+\sqrt{s_{14}})^2} f(\sigma\sqrt{s_{24}}) ds_{24}; \\ \beta_3 &= 180 \times \int_0^\infty 4\pi s_{12}^2 f(\sigma\sqrt{s_{12}}) ds_{12} \times \\ &\times \left[ \frac{\pi\sigma^3}{2\sqrt{s_{12}}} \int_0^\infty \Phi(s_{13}) ds_{13} \int_{(\sqrt{s_{12}}-\sqrt{s_{13}})^2}^{(\sqrt{s_{12}}+\sqrt{s_{13}})^2} f(\sigma\sqrt{s_{23}}) ds_{23} \right]^2. \end{aligned}$$

Причем наиболее эффективным представляется одновременный расчет всех 15 простейших интегралов (их вычисление по сложности соответствует третьему вириальному коэффициенту [18]). Для этого на каждом шаге интегрирования по относительному положению 1-й и 2-й молекул (по переменной  $s_{12}$ ) заполняется всего одна двумерная таблица узлов по  $s_{1n}$  и  $s_{2n}$ , где  $n$  – номер любой из оставшихся молекул. В каждом узле для  $s_{1n}$  и  $s_{2n}$  определяются функции Майера  $f(\sigma\sqrt{s})$  и функции  $\Phi(s)$  (5), которые затем используются в нужных комбинациях для разных графов при суммировании по всей сетке.

Для тех графов, где с тройкой молекул  $ijn$  “связана” еще одна молекула  $m$ , определим другую функцию (интеграл по всем возможным положениям молекулы  $m$  при фиксированных  $ijn$ ):

$$\begin{aligned} \Psi(s_{ij}, s_{in}, s_{jn}) &= \frac{\sigma^3}{\sqrt{s_{ij}}} \int_0^\infty f(\sigma\sqrt{s_{im}}) ds_{im} \times \\ &\times \frac{(\sqrt{s_{im}+\sqrt{s_{ij}}})^2}{(\sqrt{s_{im}-\sqrt{s_{ij}}})^2} f(\sigma\sqrt{s_{jm}}) ds_{jm} \int_0^\pi f(\sigma\sqrt{s_{nm}}) d\varphi, \end{aligned} \quad (6)$$

где  $s_{nm}(s_{ij}, s_{in}, s_{jn}, s_{im}, s_{jm}, \varphi)$  – безразмерный квадрат расстояния между частицами  $n$  и  $m$ ;  $\varphi$  – угол между плоскостями  $ijn$  и  $ijm$ .

С помощью функции (6) или подобных ей квадратурными методами может быть рассчитано еще 26 графов шестого вириального коэффициента (11–13, 19–25, 27–35, 37, 39–42, 45, 49 на рис. 1). Например, интегралы, соответствующие графам 11, 22, 37 и 45 (рис. 1), имеют вид (с использованием описанной ранее нумерации частиц)

$$\begin{aligned} \beta_{11} &= 180 \times \int_0^\infty 4\pi s_{12}^2 ds_{12} \left( \frac{\pi\sigma^3}{2\sqrt{s_{12}}} \int_0^\infty \Phi(s_{13}) ds_{13} \frac{(\sqrt{s_{12}+\sqrt{s_{13}}})^2}{(\sqrt{s_{12}-\sqrt{s_{13}}})^2} f(\sigma\sqrt{s_{23}}) ds_{23} \right) \times \\ &\times \left( \frac{\pi\sigma^3}{2\sqrt{s_{12}}} \int_0^\infty f(\sigma\sqrt{s_{14}}) ds_{14} \frac{(\sqrt{s_{12}+\sqrt{s_{14}}})^2}{(\sqrt{s_{12}-\sqrt{s_{14}}})^2} f(\sigma\sqrt{s_{24}}) \cdot \Psi(s_{12}, s_{14}, s_{24}) ds_{24} \right); \\ \beta_{22} &= 90 \times \int_0^\infty 4\pi s_{12}^2 ds_{12} [\Phi(s_{12})]^2 \times \\ &\times \left( \frac{\pi\sigma^3}{2\sqrt{s_{12}}} \int_0^\infty f(\sigma\sqrt{s_{14}}) ds_{14} \frac{(\sqrt{s_{12}+\sqrt{s_{14}}})^2}{(\sqrt{s_{12}-\sqrt{s_{14}}})^2} f(\sigma\sqrt{s_{24}}) \cdot \Psi(s_{12}, s_{14}, s_{24}) ds_{24} \right); \\ \beta_{37} &= 45 \times \int_0^\infty 4\pi s_{12}^2 ds_{12} \left( \frac{\pi\sigma^3}{2\sqrt{s_{12}}} \right)^2 \times \\ &\times \left( \int_0^\infty f(\sigma\sqrt{s_{14}}) ds_{14} \frac{(\sqrt{s_{12}+\sqrt{s_{14}}})^2}{(\sqrt{s_{12}-\sqrt{s_{14}}})^2} f(\sigma\sqrt{s_{24}}) \cdot \Psi(s_{12}, s_{14}, s_{24}) ds_{24} \right)^2; \\ \beta_{45} &= 60 \times \int_0^\infty 4\pi s_{34}^2 ds_{34} \frac{\pi\sigma^3}{2\sqrt{s_{34}}} \int_0^\infty f(\sigma\sqrt{s_{31}}) ds_{31} \times \\ &\times \frac{(\sqrt{s_{34}+\sqrt{s_{31}}})^2}{(\sqrt{s_{34}-\sqrt{s_{31}}})^2} f(\sigma\sqrt{s_{41}}) \cdot [\Psi(s_{34}, s_{31}, s_{41})]^3 ds_{41}. \end{aligned}$$

К интегрированию по сетке положений  $(s_{in}, s_{jn})$  частицы  $n$  функция вида (6) добавляет двумерное интегрирование по такой же самой сетке узлов переменных  $s_{im}, s_{jm}$  и однократное интегрирование по  $\varphi$ , что, конечно же, значительно усложняет вычислительный процесс. Для его ускорения использовались возможности многопоточных вычислений на современных графических процессорах, которые сегодня предоставляют библиотека DirectX11 (с помощью технологии ComputeShader) или платформа CUDA. Причем в каждом узле интегрирования по  $s_{12}$  все 26 интегралов рассчитывались одновременно с 15 простыми, описанными ранее, с помощью той же самой двумерной сетки узлов  $(s_{1n}, s_{2n})$ .

Каждый вычислительный поток для своего узла сетки  $(s_{1n}, s_{2n})$ , независимо от остальных потоков, рассчитывал по всем узлам  $(s_{1m}, s_{2m})$  этой же сетки сумму интегралов по  $\varphi$ , т. е. определял в каждом узле значение функции  $\Psi$  из (6). Использование такой многопоточной технологии увеличивает скорость расчетов на два порядка (!) по сравнению с вычислениями на базе центрального процессора.

Таким образом, для каждой выбранной температуры одной процедурой квадратурным методом Гаусса для 30, 60 и 120 узлов рассчитывалась сумма сразу 41 из 56 интегралов шестого вириального коэффициента. Кроме того, для каждой температуры фиксировалось значение (и погрешность) одного простого интеграла (1 на рис. 1) для использования в качестве эталона на следующем этапе расчетов с помощью выборки Майера.

Действительно, любой из оставшихся 15 графов (26, 36, 38, 43, 44, 46–48, 50–56 на рис. 1) может быть получен из самого первого графа на рис. 1 путем добавления новых “связей”. Поэтому именно значение этого первого интеграла, уже определенное описанным выше способом, использовалось в качестве эталона  $\Gamma_0$  в (4), а его подынтегральное выражение (произведение соответствующих функций Майера) рассчитывалось в каждой конфигурации (точке конфигурационного пространства) как величина  $\gamma_0$ . Значение величины  $\gamma$  в той же точке определялось как сумма подынтегральных выражений (с соответствующими весами) всех оставшихся 15 интегралов.

При компьютерной реализации алгоритма прямой выборки Майера также использовалась многопоточная технология вычислений на базе графического процессора. Каждый поток моделировал свой образец из шести молекул, используя свой собственный генератор случайных чисел. Ввиду невозможности реализации в многопоточном режиме для получения случайных чисел вихря Мерсенна, некоторые авторы [27] предлагают использовать в подобных случаях линейный конгруэнтный генератор. Но сравнительно малый период такого генератора ( $\sim 2^{32}$ ) может приводить к значительным корреляциям результатов. Поэтому для каждого потока использовался генератор с большим периодом ( $\sim 2^{88}$ ) Taus88.

Ввиду довольно сложного поведения как  $\gamma$ , так и  $\gamma_0$ , для того чтобы гарантировать корректный учет всех весомых конфигураций, функция плотности вероятности имела вид  $\pi = |\gamma_0| + |\gamma|$ . Перед непосредственными расчетами искомой суммы интегралов  $\Gamma$  (4) в программе был предусмотрен предварительный режим подбора масштаба для случайного пространственного шага при переходе между точками с целью обеспечения устойчивого 50-процентного принятия конфигураций [9].

Для большей части температур сумма оставшихся 15 интегралов определялась усреднением результатов 100 опытов по  $10^9$  точек (конфигураций) каждый. В околкритической области число опытов было увеличено до 250 для повышения точности.

Результирующие значения шестого вириального коэффициента для mLJ потенциала в безразмерной форме  $B_6^* = B_6/\sigma^{15}$  при различных приведенных температурах  $T^* = kT/\varepsilon$  представлены в таблице 1 и на рис. 2.

Погрешность полученных значений складывалась из стандартной ошибки среднего в выборке Майера и погрешности квадратурного интегрирования (оценивалась процессом Эйткена [29]).

Таблица 1. Шестой вириальный коэффициент  $B_6^*$  при различных значениях приведенной температуры  $T^*$ . В скобках указаны погрешности в единицах разряда последней значащей цифры

| $T^*$ | $B_6^*$                    | $T^*$ | $B_6^*$   | $T^*$ | $B_6^*$   | $T^*$ | $B_6^*$    |
|-------|----------------------------|-------|-----------|-------|-----------|-------|------------|
| 0,200 | $-1,68(7) \times 10^{20}$  | 0,925 | -167(7)   | 1,250 | -16,9(5)  | 2,250 | 2,631(17)  |
| 0,250 | $-6,55(8) \times 10^{15}$  | 0,950 | -93(6)    | 1,300 | -13,2(3)  | 2,500 | 2,388(12)  |
| 0,300 | $-1,106(3) \times 10^{13}$ | 0,975 | -55(3)    | 1,350 | -11,0(2)  | 3,000 | 1,878(8)   |
| 0,400 | $-4,819(4) \times 10^9$    | 1,000 | -34(3)    | 1,400 | -8,12(18) | 4,000 | 1,249(5)   |
| 0,500 | $-3,955(4) \times 10^7$    | 1,025 | -22,6(19) | 1,450 | -5,66(17) | 5,000 | 0,911(4)   |
| 0,550 | $-6,097(8) \times 10^6$    | 1,050 | -22,0(16) | 1,500 | -4,02(13) | 7,000 | 0,579(2)   |
| 0,600 | $-1,170(2) \times 10^6$    | 1,075 | -20,3(14) | 1,550 | -2,36(10) | 10,00 | 0,3560(18) |
| 0,650 | $-2,611(6) \times 10^5$    | 1,100 | -22,7(10) | 1,600 | -0,91(8)  | 15,00 | 0,2029(11) |
| 0,700 | $-6,51(2) \times 10^4$     | 1,125 | -21,0(8)  | 1,700 | 0,68(6)   | 20,00 | 0,1352(11) |
| 0,750 | $-1,728(10) \times 10^4$   | 1,150 | -20,6(8)  | 1,800 | 1,70(5)   | 35,00 | 0,0626(4)  |
| 0,800 | $-4,79(3) \times 10^3$     | 1,175 | -20,3(7)  | 1,900 | 2,25(4)   | 50,00 | 0,0386(5)  |
| 0,850 | $-1,335(18) \times 10^3$   | 1,200 | -19,4(6)  | 2,000 | 2,49(3)   | 70,00 | 0,0246(3)  |
| 0,900 | -364(10)                   | 1,225 | -18,2(5)  | 2,100 | 2,65(2)   | 100,0 | 0,0152(2)  |

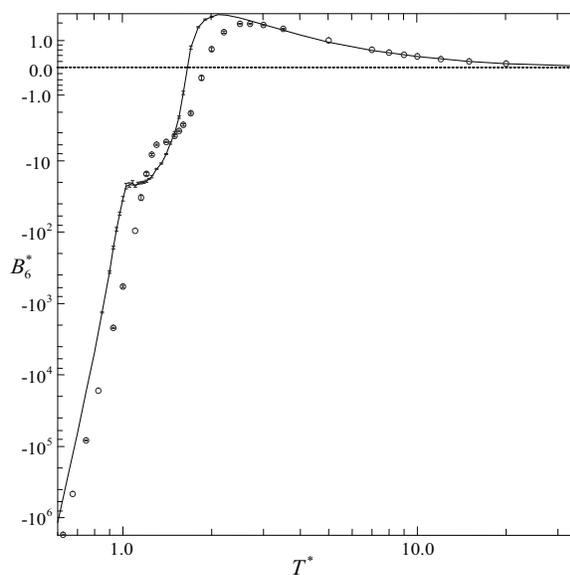


Рис. 2. Шестой вириальный коэффициент для mLJ потенциала. Вертикальные отрезки соответствуют погрешностям. Символы ( $\circ$ ) показывают данные для LJ потенциала со своими погрешностями [26]

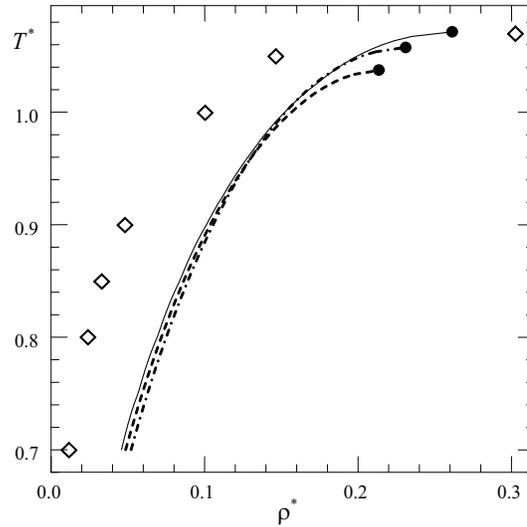


Рис. 3. Кривые нуля изотермического модуля упругости mLJ системы согласно вириальному уравнению с четвертым (штрих-пунктир), пятым (пунктир) и шестым (сплошная линия) коэффициентами. Символы ( $\diamond$ ) показывают точки экспериментальной бинадали [17]

На рис. 2 приводятся также значения шестого вириального коэффициента для немодифицированного LJ потенциала, полученные в работе [26] по эталону твердых сфер. Для сравнения — достижение в околоскритической области практически той же самой точности потребовало в [26] до 11700 (!) опытов (по  $10^9$  точек каждый) перекрывающейся (!) выборкой Майера.

В области низких температур шестые вириальные коэффициенты для mLJ и LJ потенциалов отличаются очень значительно. С ростом температуры эта разница постепенно уменьшается, как это наблюдалось и для коэффициентов более низких порядков [18].

В областях малой плотности при низких температурах и практически любой плотности при высоких температурах добавление в уравнение состояния (как вириальное, так и на базе точного разложения конфигурационного интеграла [19]) шестого коэффициента не слишком сильно сказывается на результатах. Но в области конденсации влияние шестого вириального коэффициента становится значительным. На рис. 3 показаны кривые  $T^*(\rho^*)$  ( $\rho^* = \rho\sigma^3$  — приведенная плотность) нуля изотермического объемного модуля упругости  $(\partial P/\partial V)_T = 0$ , рассчитанные с учетом различного числа вириальных коэффициентов.

Согласно исследованиям некоторых авторов [19, 20, 21], кривая нуля изотермического объемного модуля упругости не только является границей применимости вириального уравнения, но и представляет собой жидкостную ветку бинадали системы. Рис. 3 демонстрирует, как с ростом порядка уравнения кривые действительно постепенно приближаются к экспериментальной бинадали.

Учет в уравнении шестого коэффициента позволяет также получить значения

критических параметров  $T^* = 1,071$ ;  $\rho^* = 0,27$ ;  $P^* = P\sigma^3/\varepsilon = 0,093$ , значительно более близкие к экспериментальным  $T^* = 1,071$ ;  $\rho^* = 0,30$ ;  $P^* = 0,123$  [17] по сравнению с уравнением пятого порядка [18].

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ.** Бесконечный радиус взаимодействия потенциала Леннард-Джонса значительно затрудняет проведение численных экспериментов. Поэтому в теоретических исследованиях, как и в численном моделировании, предлагается использовать его модифицированную форму (1).

В дополнение к полученным ранее для такого модифицированного потенциала Леннард-Джонса (mLJ) коэффициентам низших порядков [18] были рассчитаны значения шестого вириального коэффициента в широком диапазоне температур  $(0,2 \div 100)\varepsilon/k$ .

Для соответствующих расчетов была разработана комплексная методика, сочетающая в себе традиционные квадратурные методы интегрирования с современным статистическим методом выборки Майера. Разработанная методика в целом является более универсальной и эффективной по сравнению с оригинальной выборкой Майера, и может использоваться в будущем для вычисления вириальных коэффициентов более высоких порядков.

Полученные данные по шестому вириальному коэффициенту позволяют приблизить уравнения теории к результатам численных экспериментов для mLJ модели. В частности, были получены значения критических параметров этой системы, значительно более близкие к экспериментальным, чем ранее.

С другой стороны, сам факт того, что добавление в расчеты шестого вириального коэффициента все еще заметно влияет на получаемые результаты, может указывать на необходимость учета в дальнейшем и коэффициентов более высоких порядков.

1. **Chapman S.** The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases / S. Chapman, T. Cowling. – New York, Cambridge University Press, 1970. – 423 p.
2. **Lennard–Jones J.** On the Determination of Molecular Fields. I. From the Variation of the Viscosity of a Gas with Temperature / J. Lennard–Jones // Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Science. – 1924. – V. 106. – P. 441.
3. **Lennard–Jones J.** On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas / J. Lennard–Jones // Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Science. – 1924. – V. 106. – P. 463.
4. **Wood W. W.** Monte Carlo Equation of State of Molecules Interacting with the Lennard–Jones Potential. I. A Supercritical Isotherm at about Twice the Critical Temperature / W. W. Wood, F. R. Parker // The Journal of Chemical Physics. – 1957. – V. 27. – P. 720.
5. **Rowley L. A.** Monte Carlo grand canonical ensemble calculation in a gas-liquid transition region for 12-6 Argon / L. A. Rowley, D. Nicholson, N. G. Parsonage // J. of Comp. Phys. – 1975. – V. 17. – P. 401.
6. **Panagiotopoulos A. Z.** Molecular simulation of phase coexistence: Finite-size effects and determination of critical parameters for two- and three-dimensional Lennard–Jones fluids / A. Z. Panagiotopoulos // International Journal of Thermophysics. – 1994. – V. 15. – P. 1057.

7. **Feng X.** Monte Carlo simulation of thermodynamic properties for two-dimensional Lennard-Jones fluids / X. Feng, Z. Li, Z. Guo // Chinese Science Bulletin 45. – 2000. – P. 2004.
8. **Kofke D. A.** Direct evaluation of phase coexistence by molecular simulation via integration along the saturation line / D. A. Kofke // The Journal of Chemical Physics. – 1993. – V. 98. – P. 4149.
9. **Frenkel D.** Understanding molecular simulation: from algorithms to applications / D. Frenkel, B. Smit // Computational Science Series 1: Academic Press. – 2002.
10. **Johnson J. K.** The Lennard–Jones equation of state revisited / J. K. Johnson, J. A. Zollweg, K. E. Gubbins // Molecular Physics. – 1993. – V. 78. – P. 591.
11. **Attard P.** Stochastic molecular dynamics: A combined Monte Carlo and molecular dynamics technique for isothermal simulations / P. Attard // The Journal of Chemical Physics. – 2002. – V. 116. – P. 9616.
12. **Nicolas J.** Equation of state for the Lennard–Jones fluid / J. Nicolas, K. Gubbins, W. Streett, D. Tildesley // Molecular Physics. – 1979. – V. 37. – P. 1429.
13. **Lotfi A.** Vapour liquid equilibria of the Lennard–Jones fluid from the NpT plus test particle method / A. Lotfi, J. Vrabec, J. Fischer // Molecular Physics. – 1992. – V. 76. – P. 1319.
14. **Ou-Yang W.-Z.** A molecular-dynamics simulation study on the dependence of Lennard–Jones gas–liquid phase diagram on the long–range part of the interactions / W.-Z. Ou-Yang, Z.-Y. Lu, T.-F. Shi, Z.-Y. Sun, L.-J. An // The Journal of Chemical Physics. – 2005. – V. 123, Is. 23, 234502.
15. **Broughton J. Q.** Molecular dynamics investigation of the crystal–fluid interface. I. Bulk properties / J. Q. Broughton, G. H. Gilmer // The Journal of Chemical Physics. – 1983. – V. 79. – P. 5095.
16. **Sakagami T.** Phase diagram of a modified Lennard–Jones system / T. Sakagami, K. Fuchizaki // Journal of Physics: Conference Series. – 2010. – V. 215, 012123.
17. **Asano Y.** Phase diagram of the modified Lennard–Jones system / Y. Asano, K. Fuchizaki // The Journal of Chemical Physics. – 2012. – V. 137, 174502.
18. **Ушкац М. В.** Віриальні коефіцієнти для модифікованого потенціалу Леннард-Джонса / М. В. Ушкац // Укр. фіз. журн. – 2014. – Т. 59, вип. 2. – P. 172–178.
19. **Ushcats M. V.** Equation of State Beyond the Radius of Convergence of the Virial Expansion / M. V. Ushcats // Phys. Rev. Lett. – 2012. – V. 109, 040601.
20. **Ushcats M. V.** Condensation of the Lennard–Jones fluid on the basis of the Gibbs single-phase approach / M. V. Ushcats // The Journal of Chemical Physics. – 2013. – V. 138, 094309.
21. **Ushcats M. V.** Adequacy of the virial equation of state and cluster expansion / M. V. Ushcats // Phys. Rev. E. – 2013. – V. 87, 042111.
22. **Mayer J. E.** Statistical Mechanics / J. E. Mayer, M. G. Mayer. – New York: John Wiley, 1977.
23. **Barker J. A.** Fifth Virial Coefficients / J. A. Barker, P. J. Leonard, A. Pompe // The Journal of Chemical Physics. – 1966. – V. 44. – P. 4206.
24. **Ушкац М. В.** П'ятий вириальний коефіцієнт для потенціалів Сазерленда, Морзе і Леннард-Джонса / М. В. Ушкац, А. А. Гайша // Вісник ХНУ ім. В. Н. Каразіна. – 2013. – № 1075. – С. 66–73.

25. **Singh J. K.** Mayer Sampling: Calculation of Cluster Integrals using Free-Energy Perturbation Methods / J. K. Singh, D. A. Kofke // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V. 92, 220601.
26. **Schultz A. J.** Sixth, seventh and eighth virial coefficients of the Lennard–Jones model / A. J. Schultz, D. A. Kofke // *Molecular Physics.* – 2009. – V. 107. – P. 2309.
27. **Schultz A. J.** Mayer Sampling Monte Carlo calculation of virial coefficients on graphics processors / A. J. Schultz, N. S. Barlow, V. Chaudhary, D. A. Kofke // *Molecular Physics.* – 2013. – V. 111. – P. 535.
28. **Bennett C. H.** Efficient estimation of free energy differences from Monte Carlo data / C. H. Bennett // *Journal of Computational Physics.* – 1976. – V. 22. – P. 245.
29. **Крылов В. И.** Приближенное значение интегралов / В. И. Крылов. – М.: Наука, 1967. – 500 с.