

Вычисление плотности состояний
классической неидеальной системы

А.С.Ларкин, В.С. Филинов, П.Р.Левашов

Объединённый институт высоких температур РАН, Москва

1 Введение

2 Плотность состояний: определение и основные формулы

Пусть классическая система описывается набором обобщённых координат $\{q\}$, это могут быть обычные координаты x, y, z для систем взаимодействующих частиц, значения спинов ± 1 для решёточных моделей, угловые координаты и т.д. Предполагается также, что система может быть охарактеризована потенциальной энергией $\varphi(q)$. Каждый набор значений обобщённых координат однозначно определяет микроскопическое состояние системы. Таким образом, каждому микроскопическому состоянию отвечает некоторое значение потенциальной энергии $E = \varphi(q)$. Спектр потенциальной энергии может быть как дискретным, так и непрерывным.

2.1 Дискретный спектр

В случае дискретного спектра значения потенциальной энергии E в микроскопических состояниях могут принимать лишь отдельные значения – "уровни": $E_0, E_1, \dots, E_i, \dots$ (возможно, бесконечное число). Плотность состояний (в этом случае правильнее говорить о статистическом весе) $g(E)$ определяется как число микроскопических состояний системы с данной энергией E .

2.2 Непрерывный спектр

В случае непрерывного спектра значения потенциальной энергии E в микроскопических состояниях могут принимать значения из интервала $[E_{min}, E_{max}]$ (E_{max} может быть бесконечным). Плотность состояний $g(E)$ определяется как число микросостояний на бесконечно малом интервале $[E, E + dE]$, отнесённое к длине этого интервала dE .

2.3 Формулы расчёта термодинамических величин

Знание функции плотности состояний $g(E)$ позволяет непосредственно вычислять важнейшие термодинамические функции и величины, причём как в каноническом, так и в микроканоническом ансамблях. Так, вероятность термодинамического состояния с потенциальной энергией E в

каноническом ансамбле, согласно распределению Больцмана, определяется как

$$P(E_i) = g(E_i)e^{-E_i/kT}, \text{ или } P(E)dE = g(E)e^{-E/kT}dE$$

в дискретном и непрерывном случаях соответственно. Статистическая сумма канонического ансамбля соответственно имеет вид

$$Z(T) = \sum_i g(E_i)e^{-E_i/kT}, \text{ или } Z(T) = \int_{E_{min}}^{E_{max}} g(E)e^{-E/kT}dE.$$

Различные прочие термодинамические функции определяются или определяются отсюда непосредственно (например, свободная энергия $F(T) = -kT \ln Z(T)$), или путём дифференцирования по температуре (внутренняя энергия, теплоёмкость), или дифференцированием по параметрам системы (например, объёму).

3 Алгоритм Вонга-Ландау

Основная проблема при расчёте плотности состояний даже относительно небольших систем (число степеней свободы порядка $10 \dots 100$) состоит в том, что значения функции $g(E)$ на протяжении спектра (всего или его части) могут отличаться на величину порядка $10^{10} \dots 10^{10000}$, что делает прямую оценку невозможной. Поэтому в работе [1] был предложен гистограммный метод Монте-Карло, известный как алгоритм Вонга-Ландау, для расчёта плотности состояний систем с дискретным спектром потенциальной энергии. В этом методе организуются случайные блуждания в конфигурационном пространстве $\{q\}$, причём вероятности перехода между состояниями определяются плотностью состояний при соответствующих значениях потенциальной энергии E , которые модифицируются на каждом шаге, приближаясь к искомому распределению. Для этого строятся две гистограммы: плотности состояний $g(E)$ и числа посещения каждого уровня энергии $n(E)$, причём ячейки гистограммы отвечают уровням энергии E_i в дискретном и интервалам $[E, E + dE]$ в непрерывном случаях.

Для дискретного спектра алгоритм Вонга-Ландау устроен следующим образом.

1. Инициализация алгоритма: установить гистограммы $g(E) = 1$, $n(E) = 0$; выбрать случайно конфигурацию $\{q\}$; положить множитель $f = e$.

2. Выбрать случайным образом пробную конфигурацию посредством стандартного шага $q \rightarrow q'$, вычислить соответствующие потенциальные энергии $E = \varphi(q)$ и $E' = \varphi(q')$ и определить ячейки гистограмм.
3. Принять этот шаг с вероятностью $p = \min(g(E)/g(E'))$, модифицировав $q = q'$ $E = E'$, или отклонить с вероятностью $(1 - p)$, оставив $q = q$ и $E = E$.
4. Модифицировать ячейку гистограммы $g(E) \rightarrow g(E)f$, а также $n(E) \rightarrow n(E) + 1$.
5. Проверить, стала ли гистограмма $n(E)$ достаточно плоской. Если да, то модифицировать множитель $f \rightarrow \sqrt{f}$ и обнулив гистограмму $n(E) = 0$ во всех ячейках.
6. Вернуться к пункту 2 и повторять до тех пор, пока множитель f не станет достаточно близок к единице.

Для непрерывного спектра алгоритм Вонга-Ландау отличается только выбором вероятности p из пункта 3: вместо значений $g(E)$ и $g(E')$ в дискретных ячейках гистограммы выполняется интерполяция значений $g(E)$ и $g(E')$ между соседними ячейками; это многократно улучшает сходимость метода из-за облегчённых переходов между ячейками [2].

4 Программная реализация

Авторами было предложено обобщение алгоритма Вонга-Ландау для расчёта на многопроцессорных компьютерах с общей памятью и создан программный код на языке Fortran95 с OpenMP. Каждая параллельная ветвь совершает шаги алгоритма Вонга-Ландау и вычисляет потенциальные энергии независимо от других ветвей. Гистограммы плотности состояний $g(E)$ и числа посещений ячеек $n(E)$ при этом являются общими, так что параллельные ветви ожидают друг друга только при записи в одну и ту же ячейку гистограммы. Это позволило увеличить скорость совершения шагов на два порядка по сравнению с реализацией из [2].

Кроме того, в предлагаемой программе используется улучшенный критерий того, что гистограмма $n(E)$ стала плоской: вместо сравнения минимального и среднего значений сопоставляется разность между наибольшим и наименьшим значениями и средним. Это позволило полностью избежать относительно редких случаев зависания программы из-за чрезмерного заполнения ячеек.

Наконец, вводится дополнительный тип шага, который заключается в том, что все параллельные ветви останавливаются и заменяют конфигурации, оставаясь в прежних ячейках, после чего расчёт продолжается. Это улучшает сходимость и устраняет проблему труднодоступности одних конфигураций из других путём обычных шагов.

Программный код является универсальным: различные модели систем записываются в виде отдельных модулей, которые затем используются в общей программе.

5 Примеры расчёта

5.1 Двумерная модель Изинга

В качестве примера системы с дискретным спектром потенциальной энергии рассмотрена двумерная модель Изинга без магнитного поля. Она состоит из $N \times N$ спинов на решётке, принимающих значения $\sigma = \pm 1$ и взаимодействующих только с ближайшими соседями по формуле

$$\varphi = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j.$$

Эта модель интересна тем, что в ней существует фазовый переход при $kT/J \approx 2.269$ в пределе $N \rightarrow \infty$. Результаты расчёта представлены на рис. 1.

5.2 N классических гармонических осцилляторов

В качестве первого примера системы с непрерывным спектром потенциальной энергии рассмотрена система из N одномерных гармонических осцилляторов. Потенциальная энергия описывается формулой

$$\varphi = \frac{1}{2} m \omega^2 \sum_{i=1}^N q_i^2.$$

Теплоёмкость такой системы должна быть постоянной и составлять 1 на одну колебательную степень свободы (делится поровну между вкладами кинетической и потенциальной энергий). Результаты расчёта представлены на рис. ??.

5.3 N частиц с потенциалом Леннарда-Джонса

В качестве второго примера системы с непрерывным спектром потенциальной энергии рассмотрена система из $N = 120$ частиц, взаимодействующих между собой посредством потенциала Леннарда-Джонса:

$$\varphi = 4\epsilon \sum_{i,j < i} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right].$$

Для уменьшения влияния поверхностных эффектов были использованы периодические граничные условия на ячейку $L = V^{1/3}$. Энергетический спектр такой системы ограничен только снизу. Особенностью и основной трудностью этого потенциала является то, что вблизи основного состояния находятся в основном кристаллические состояния, для получения которых обычные шаги неэффективны. В связи с этим для ускорения расчёта было отброшено порядка 2% диапазона энергий вблизи E_{min} , практически не влияющих на результат при температурах применимости классической модели. Результаты представлены на рис. ?? и рис. ?? для $L = 15\sigma$ и $L = 10\sigma$ соответственно.

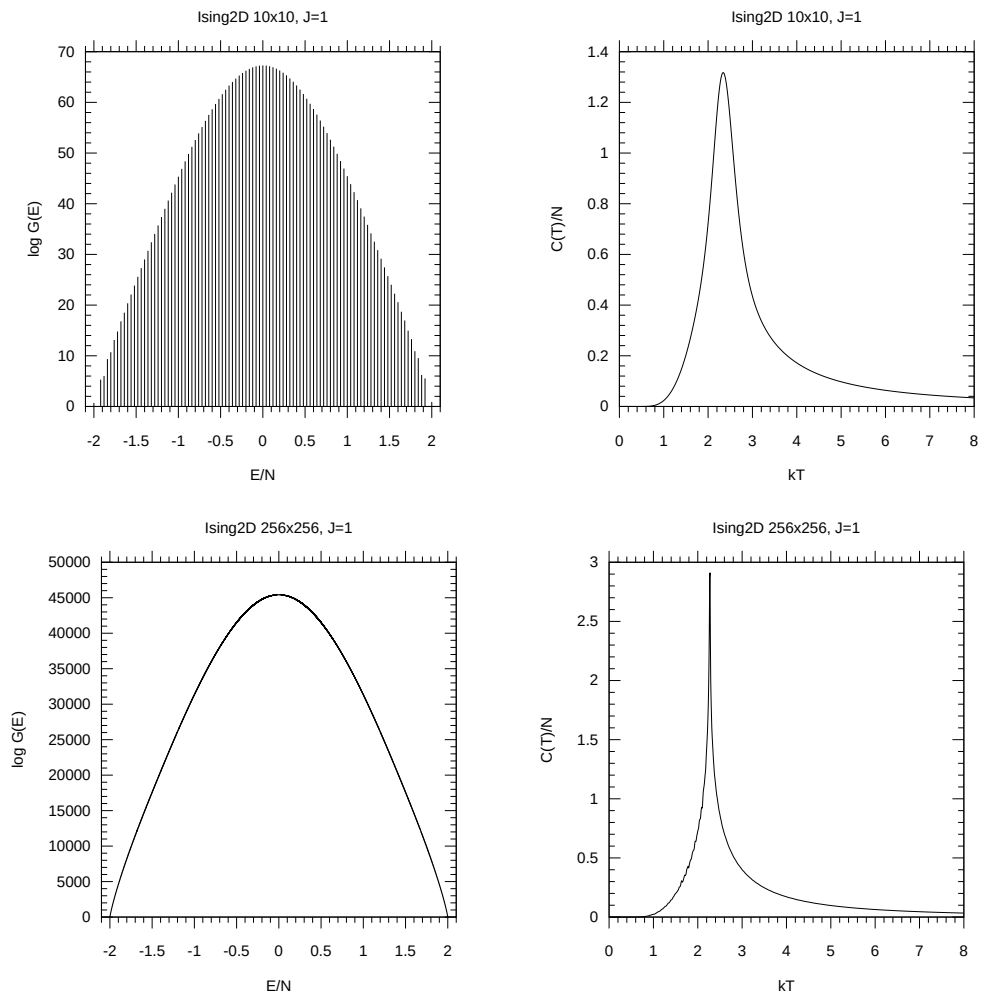


Рис. 1: Плотность состояний $g(E)$ и зависимость теплоёмкости от температуры для двумерной модели Изинга.

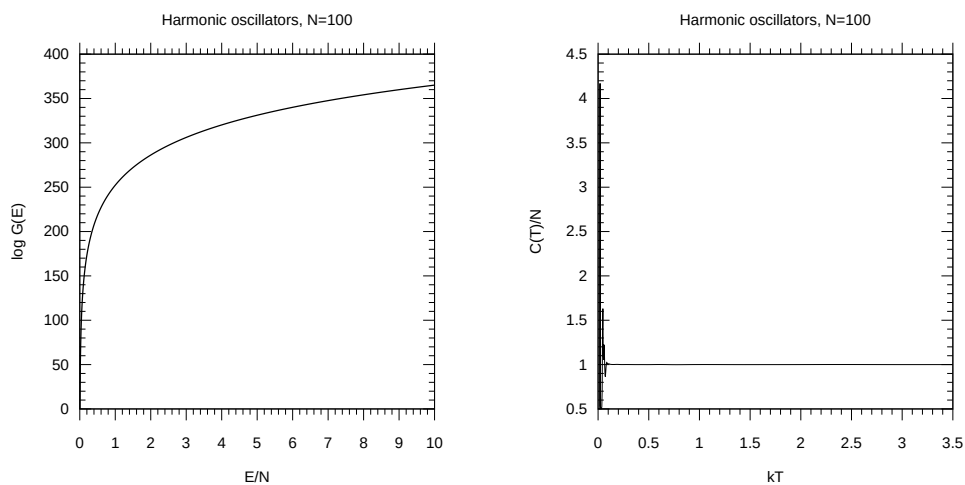


Рис. 2: Плотность состояний $g(E)$ и зависимость теплоёмкости от температуры для системы N гармонических осцилляторов.

Список литературы

- [1] F. Wang, D. P. Landau *Phys. Rev. Lett.*, 86, 2021.
- [2] F. Moreno, S. Davis, J. Peralta *Computer Physics Communications*, 274, 2022.

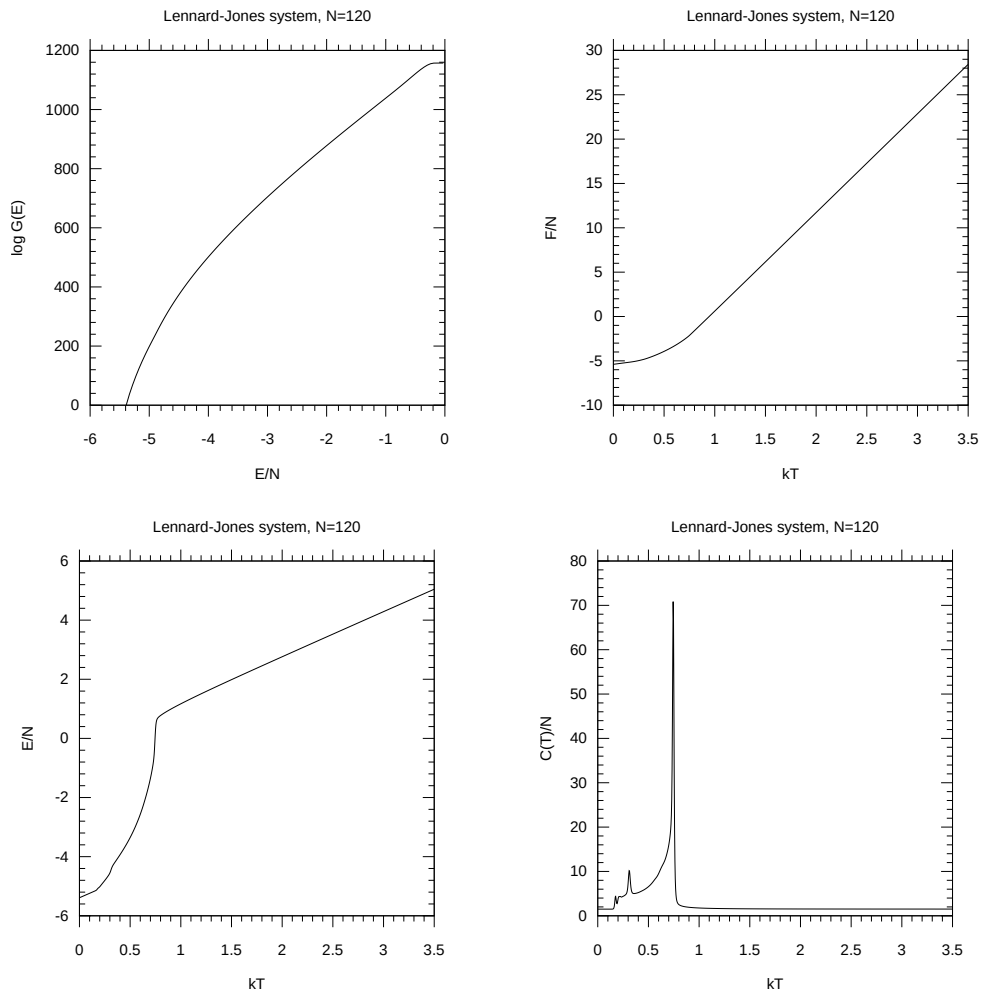


Рис. 3: Плотность состояний $g(E)$, свободная энергия $F(T)$, внутренняя энергия $E(T)$ и теплоёмкость $C(T)$ в зависимости от температуры для частиц с потенциалом Леннарда-Джонса при $L = 15\sigma$.

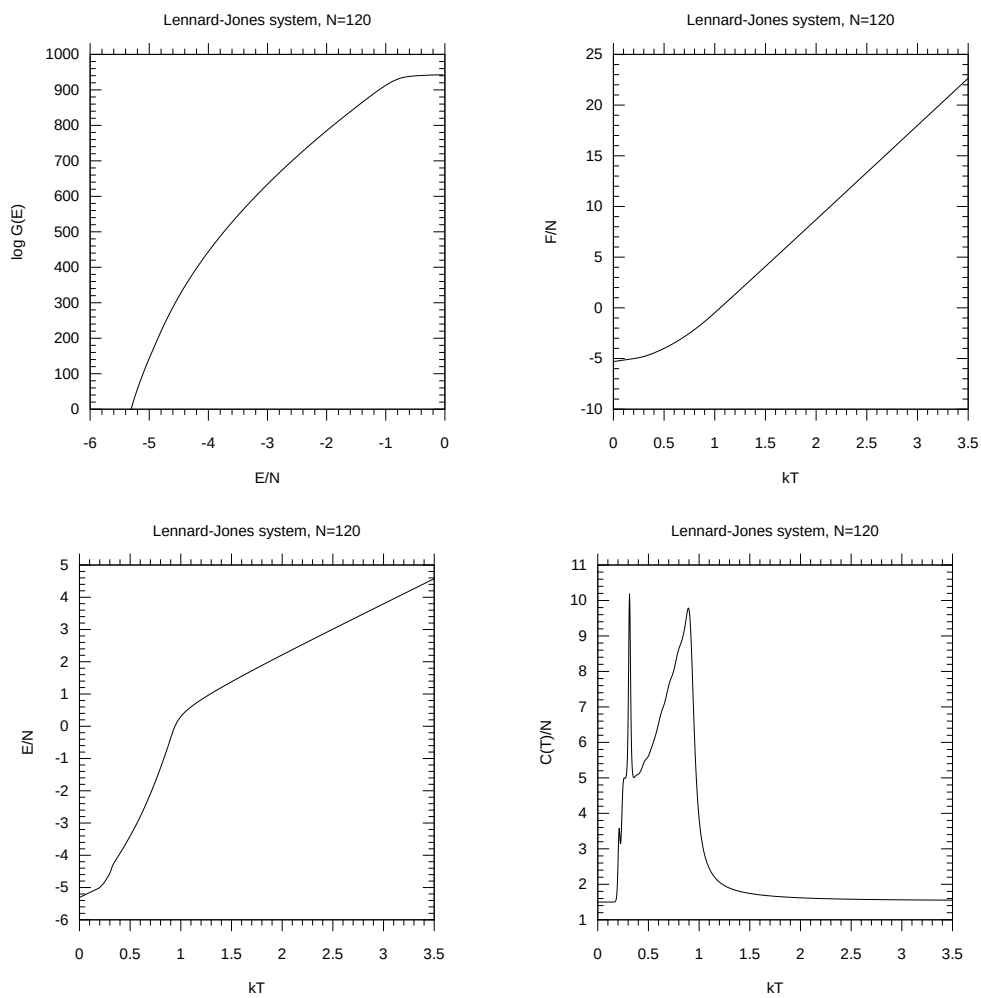


Рис. 4: Плотность состояний $g(E)$, свободная энергия $F(T)$, внутренняя энергия $E(T)$ и теплоёмкость $C(T)$ в зависимости от температуры для частиц с потенциалом Леннарда-Джонса при $L = 10\sigma$.