DOI [https://doi.org/10.15589/znp2019.1\(475\).23](https://doi.org/10.15589/znp2019.1(475).23)
 УДК 533.75+536.4+536

CALCULATION OF THE FIFTH VIRIAL COEFFICIENT BY USING MULTITHREAD CALCULATIONS ON THE BASIS OF THE DIRECTX11 COMPUTESHADER TECHNOLOGY

РОЗРАХУНОК П'ЯТОГО ВІРІАЛЬНОГО КОЕФІЦІЄНТА ЗА ДОПОМОГОЮ БАГАТОПОТОЧНИХ ОБЧИСЛЕНЬ НА ОСНОВІ ТЕХНОЛОГІЇ COMPUTESHADER БІБЛІОТЕКИ DIRECTX11

Mykhailo V. Ushcats
 mykhailo.ushcats@nuos.edu.ua
 ORCID: 0000-0002-0174-1594
Svitlana U. Ushcats
 svitlana.ushkats@nuos.edu.ua
 ORCID: 0000-0002-5250-4505

М. В. Ушкац
 д-р фіз-мат. наук
С. Ю. Ушкац
 канд. фіз-мат. наук

Admiral Makarov National University of Shipbuilding, Mykolaiv
Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова, м. Миколаїв

Abstract. The paper is devoted to studying the behavior of non-ideal gases on the basis of the virial expansion of pressure in powers of density as well as recently established exact cluster expansion of the partition function in terms of irreducible integrals. For a particular model of intermolecular interaction, determined by the corresponding interaction potential, the calculation of high-order power coefficients in the specified expansion (virial coefficients) requires integration over a multidimensional configuration phase space of molecules and remains complex and technically challenging problem. In this paper, for a fourth-order irreducible cluster integral, which expresses the fifth virial coefficient and consists of ten different integrals (fundamentally different irreducible products of Mayer's functions), the coordinate transformation and the corresponding Jacobian are proposed that reduces the multiplicity of the integration over the configuration phase-space of five molecules by several times. In order to increase the speed of calculations, the corresponding Gaussian quadrature integration was implemented on the GPU using the DirectX11 ComputeShader multithread computing technology, which reduced the computation hundreds of times compared to the CPU calculations. For the intermolecular interaction potentials of the hard spheres, Sutherland, Lennard-Jones, and Morse, the fifth virial coefficient has been calculated over a wide range of temperatures. Integration errors were evaluated by the Aitken process. For the Lennard-Jones potential, which is widely used in the theory of real gases, the data obtained on the fifth virial coefficient have significantly improved the accuracy of theoretical isotherms and moved the theoretical binodal of this intermolecular interaction model closer to the experimental one. On the other hand, studying the behavior of the virial equation, as well as the exact cluster expansion of the configuration integral, showed a significantly smaller effect of the fifth virial coefficient on the thermodynamic parameters of non-ideal gases compared to the lower order coefficients.

Key words: virial equation of state; irreducible cluster integral; Gauss technique; intermolecular interaction potential.

Анотація. Робота присвячена дослідженням поведінки неідеальних газів на основі віріального розкладу тиску за степенями густини та нещодавно встановленого точного групового розкладу статистичної суми в термінах незвідних інтегралів. Для певної моделі міжмолекулярної взаємодії, що визначається відповідним потенціалом взаємодії, обчислення степеневих коефіцієнтів високих порядків у зазначеному розкладі (віріальних коефіцієнтів) потребує інтегрування по багатовимірному конфігураційному фазовому простору молекул і залишається технічно складною задачею. У цій роботі для незвідного групового інтеграла четвертого порядку, який виражає п'ятий віріальний коефіцієнт і складається з десяти різних інтегралів (принципово різних незвідних добутків функцій Майєра), запропоновано перетворення координат та відповідний якобіан, що в кілька разів зменшує кратність інтегрування в конфігураційному просторі усіх п'ятих молекул. З метою підвищення швидкості розрахунків відповідне квадратурне інтегрування методом Гауса було реалізовано на графічному процесорі з використання технології багатопоточних обчислень ComputeShader бібліотеки DirectX11, завдяки чому час обчислень було зменшено в сотні разів порівняно з розрахунками на центральному процесорі. Для потенціалів міжмолекулярної взаємодії твердих сфер, Сазерленда, Леннард-Джонса та Морзе були розраховані п'яті

віріальні коефіцієнти в широкому діапазоні температур. Похибка інтегрування оцінювалась процесом Ейткена. Для широко використовуваного в теорії реальних газів потенціалу Леннард-Джонса отримані дані по п'ятому віріальному коефіцієнту дали змогу суттєво підвищити точність теоретичних ізотерм та наблизити теоретичну бінодаль цієї моделі міжмолекулярної взаємодії до експериментальної. З іншого боку, дослідження поведінки віріального рівняння, так само як і точного групового розкладу конфігураційного інтеграла, показали суттєво менший вплив п'ятого віріального коефіцієнта на термодинамічні параметри неідеальних газів порівняно з коефіцієнтами нижчих порядків.

Ключові слова: віріальне рівняння стану; незвідний груповий інтеграл; метод Гауса, потенціал міжмолекулярної взаємодії.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМИ

Точний опис щільних станів речовини і, зокрема, фазових переходів першого роду досі залишається актуальною проблемою статистичної фізики [1]. Незважаючи на те, що практично будь-який потенціал парної взаємодії $U(r)$, що враховує як притягання, так і відштовхування молекул, має за певних умов призводити до фазових перетворень [2], що підтверджують різні чисельні експерименти на базі методів Монте-Карло [3; 4] і молекулярної динаміки [4–6], теорія може описати такі перетворення тільки для дуже спрощених модельних систем [7–9], або з використанням додаткових гіпотез і апроксимацій [10–17].

АНАЛІЗ ОСТАННІХ ДОСЛІДЖЕНЬ І ПУБЛІКАЦІЙ

Найвні суворі теоретичні підходи базуються на класичній однофазній статистиці Гіббса [12] і використовують або рівняння Орнштейна-Церніке (ОЦ) [18], або віріальне рівняння стану (ВРС) [19]. На жаль, обидва підходи мають серйозні обмеження.

ОЦ рівняння є не замкненим, а усі замикання, що використовуються на практиці, є апроксимаціями, адекватність яких оцінюється емпірично. Крім того, існують області станів, в яких рішення ОЦ рівняння розходиться [13–17; 20; 21]. Припущення, що ці області точно відповідають фазовим переходам першого роду [13; 14; 20; 21], поки що залишаються недоведеними.

ВРС виводиться на основі канонічного або великого канонічного розподілу Гіббса різними методами [1; 12; 19; 22]. Кожен віріальний коефіцієнт B_{k+1} в цьому рівнянні однозначно зв'язаний із відповідним незвідним груповим інтегралом β_k .

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

В усіх виводах ВРС використовується наближення малої густини. Точного кількісного критерію адекватності віріального рівняння не існує. На практиці зазвичай вважають, що ВРС є справедливим в усій області збіжності нескінченного віріального ряду.

Однак у роботі [23] було запропоновано новий метод точного визначення групового розкладу конфігураційного інтеграла без обмежень за густиною. У рамках цього підходу були переглянуті межі адекватності ВРС, а також виявлені точки початку процесу

конденсації. Незважаючи на те, що точний груповий розклад значно відрізняється від віріального в області щільних станів, конфігураційний інтеграл, як і раніше, виражається через незвідні інтеграли [23], а отже, через віріальні коефіцієнти (1).

Відповідно, можна вважати, що однією з перешкод на шляху точного опису поведінки систем при будь-якій густині залишається саме визначення віріальних коефіцієнтів (або незвідних інтегралів).

Як правило, обчислення другого віріального коефіцієнта, навіть для складних потенціалів взаємодії, не становить значних труднощів [24]. На жаль, визначення віріальних коефіцієнтів вищих порядків у більшості випадків, що мають практичний інтерес, можливе вже тільки чисельними методами і являє собою складну технічну задачу навіть для найпростіших потенціалів взаємодії.

Деякі дослідники [25–29] намагалися уточнити рівняння стану з урахуванням третього і четвертого віріальних коефіцієнтів, а в окремих (значно спрощених) випадках навіть п'ятого і шостого коефіцієнтів [30–32]. Однак результати суперечать один одному в області низьких температур [25–27]. Більшість даних мають обмеження, як кількісні (пов'язані з технічними труднощами), так і за діапазоном температур (пов'язані зі спробами спростити інтегрування).

Було встановлено також, що поведінка ВРС із чотирма віріальними коефіцієнтами значно відрізняється порівняно з рівнянням, в якому враховуються тільки три з них [33]. Тому метою цієї роботи було визначення п'ятого віріального коефіцієнта (четвертого незвідного інтеграла) для різних потенціалів молекулярної взаємодії в широкому інтервалі температур і дослідження його впливу на поведінку як ВРС, так і точного виразу для групового розкладу конфігураційного інтеграла [23].

Відповідні обчислення передбачають визначення досить громіздких підінтегральних виразів (суми різних добутоків функцій Майєра) в кожній точці інтегрування. Причому визначення квадратурними методами дев'ятивимірного незвідного інтеграла, що відповідає п'ятому віріальному коефіцієнту, вже за кількості вузлів $n = 20$ означає кількість точок інтегрування порядку 10^{12} (!). Такий об'єм обчислень занадто великий навіть для потужних центральних процесорів.

Однак сучасні графічні процесори здатні реалізовувати апаратну багатопоточність, що робить повторювані операції над числами з плаваючою комою в сотні разів ефективнішими порівняно із аналогічними обчисленнями на базі центрального процесора. Можливості використання обчислювальних функцій графічного процесора нині надають (приблизно в рівному обсязі) платформа CUDA і бібліотека DirectX11 за допомогою технології ComputeShader. У роботі з метою прискорення обчислень використовувалась саме технологія ComputeShader бібліотека DirectX11.

МЕТА ДОСЛІДЖЕННЯ

Метою роботи є обчислення четвертого незвідного інтеграла та відповідного п'ятого віріального коефіцієнта для різних потенціалів парної міжмолекулярної взаємодії в широкому діапазоні температур із використанням сучасної технології багатопоточних обчислень ComputeShader графічної бібліотеки DirectX11.

ОСНОВНИЙ МАТЕРІАЛ

Якщо для пари молекул із номерами i та j ввести так звану функцію Майєра

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

де $u(r_{ij})$ – потенціал їх взаємодії, то кожен незвідний груповий інтеграл β_k буде визначатися як інтеграл суми всіх можливих добутків функцій Майєра $(k+1)$ молекули по конфігураційній частині їх фазового простору (а на практиці – у нескінчених межах), який не виражається через незвідні інтеграли нижчих порядків.

Для четвертого незвідного інтеграла усі можливі різні схеми таких добутків (або граfi) для п'яти молекул показані на рис. 1, де кожній функції Майєра відповідає лінія, що з'єднує молекули. Там же вказана і кратність схем з урахуванням симетрії перестановок індексів молекул.

Рис. 1. Незвідні граfi для п'яти молекул

Всі ці схеми можна розбити на шість різних груп (див. рис. 2). Інтеграли всередині кожної групи відрізняються один від одного наявністю або відсутністю однієї функції Майєра (пунктирна лінія на рис. 2) і тільки в п'ятій і шостій групах є тільки по одному ін-

тегралу (під номерами 1 і 0 на рис. 1, відповідно), які принципово відрізняються від усіх інших.

Рис. 2. Групи подібних графів

Замість відстані між частинками r_{ij} введемо безрозмірний квадрат цієї відстані $s_{ij} = r_{ij}^2 / D^2$, где D – деякий розмір, характерний для цього потенціалу взаємодії. Використання такої заміни змінних дає змогу значно уніфікувати і спростити процес інтегрування. Зокрема, за допомогою введення оберненої змінної $t = 1/s$ вирішується проблема інтегрування в нескінчених межах – область інтегрування розбивається на дві ділянки: в межах від 0.0 до 1.0 по змінній s та від 1.0 до 0.0 по змінній t (тобто в межах s від 1.0 до ∞). Крім того, в багатьох потенціалах взаємодії знижується ступінь залежності від r_{ij} , що позитивно впливає на точність інтегрування. Замість функції Майєра будемо використовувати

$$F(s) = f(D\sqrt{s}).$$

Виділимо в кожній схемі дві «основні» частинки 1 і 2, які можуть бути «пов'язані» між собою чи ні функцією Майєра залежно від схеми. Інші три частинки також можуть мати або не мати «зв'язки» з двома першими і одна з одною (рис. 3).

Рис. 3. Схема інтегрування

При заданому положенні перших двох молекул конфігурація такої системи повністю визначається набором з 8 незалежних змінних: шістьма величинами s_{1i} , s_{2i} та двома кутами φ_{ij} і φ_{ik} між площиною $1i2$ та площинами $1j2$ і $1k2$, відповідно. До цих восьми інтегралів додається однократне (завдяки сферичній симетрії) інтегрування по s_{12} . Однак таке 9-кратне ін-

тегрування в усіх графах, крім 6-го, на рис. 2 можна значно спростити. Введемо функцію

$$F_0(s) = \int_0^{\infty} F(s_1) ds_1 \int_{(\sqrt{s_1}-\sqrt{s})^2}^{(\sqrt{s_1}+\sqrt{s})^2} F(s_2) ds_2, \quad (2)$$

Ця функція для будь-яких трьох частинок при відомому безрозмірному квадраті відстані між першою і другою s відповідає інтегралу за всіма можливими положеннями третьої, яка пов'язана з ними функціями Майєра (s_1 і s_2 – безрозмірні квадрати відстані від третьої до перших двох).

З використанням функції (2) найпростішим чином виражаються інтеграли β_{41} , β_{44} і β_{45} , що відповідають групам 1, 4 і 5 на рис. 2

$$\left. \begin{aligned} \beta_{41} &= 10 \times \frac{(\pi D^3)^4}{4} \int_0^{\infty} [1 + F(s_{12})] F_0(s_{12})^2 \frac{ds_{12}}{s_{12}}; \\ \beta_{44} &= 60 \times \frac{(\pi D^3)^4}{4} \int_0^{\infty} [1 + F(s_{12})] F_0(s_{12}) \frac{ds_{12}}{\sqrt{s_{12}}} \int_0^{\infty} F(s_{13}) F_0(s_{13}) \frac{ds_{13}}{\sqrt{s_{13}}} \int_{(\sqrt{s_{12}}-\sqrt{s_{13}})^2}^{(\sqrt{s_{12}}+\sqrt{s_{13}})^2} F(s_{23}) ds_{23}; \\ \beta_{45} &= 12 \times \frac{(\pi D^3)^4}{4} \int_0^{\infty} F_0(s_{12}) \frac{ds_{12}}{\sqrt{s_{12}}} \int_0^{\infty} F_0(s_{13}) \frac{ds_{13}}{\sqrt{s_{13}}} \int_{(\sqrt{s_{12}}-\sqrt{s_{13}})^2}^{(\sqrt{s_{12}}+\sqrt{s_{13}})^2} F(s_{23}) ds_{23}. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Використовуючи попереднє табулювання функції (2) в заздалегідь відомих вузлах, 9-кратні інтеграли зводяться до однократного β_{41} і потрійних β_{44} , β_{45} .

Взявши за основу функцію (2), додамо до трьох частинок четверту, яка пов'язана, як і третя, з двома першими, але має ще один додатковий зв'язок із третьою. Позначивши кут між площинами 132 і 142 φ , введемо іще одну функцію

$$F_1(s, s_{13}, s_{23}) = \int_0^{\infty} F(s_1) ds_1 \int_{(\sqrt{s_1}-\sqrt{s})^2}^{(\sqrt{s_1}+\sqrt{s})^2} F(s_2) ds_2 \int_0^{\pi} F(s_3) d\varphi,$$

де $s_3 = f(s, s_1, s_2, s_{13}, s_{23})$ – безрозмірний квадрат відстані між третьою і четвертою частинками.

Тоді інтеграли β_{42} , β_{43} , що відповідають групам 2 і 3, на рис. 2 будуть мати вигляд

$$\left. \begin{aligned} \beta_{42} &= 30 \times \frac{(\pi D^3)^4}{4\pi} \int_0^{\infty} [1 + F(s_{12})] F_0(s_{12}) \frac{ds_{12}}{s_{12}} \int_0^{\infty} F(s_{13}) ds_{13} \int_{(\sqrt{s_{12}}-\sqrt{s_{13}})^2}^{(\sqrt{s_{12}}+\sqrt{s_{13}})^2} F(s_{23}) ds_{23} F_1(s_{12}, s_{13}, s_{23}); \\ \beta_{43} &= \frac{(\pi D^3)^4}{4\pi^2} \int_0^{\infty} [15 + 10F(s_{12})] \frac{ds_{12}}{s_{12}} \int_0^{\infty} F(s_{13}) ds_{13} \int_{(\sqrt{s_{12}}-\sqrt{s_{13}})^2}^{(\sqrt{s_{12}}+\sqrt{s_{13}})^2} F(s_{23}) ds_{23} [F_1(s_{12}, s_{13}, s_{23})]^2. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Складність цих шестикратних інтегралів приблизно відповідає шестизв'язному інтегралу в четвертому віріальному коефіцієнті [33]. Але найбільш громіздким, звичайно ж, є вираз для β_{46} – десятизв'язного інтеграла 6 на рис. 2

$$\beta_{46} = \frac{(\pi D^3)^4}{8\pi^2} \int_0^{\infty} F(s_{12}) \frac{ds_{12}}{s_{12}} \int_0^{\infty} ds_{13} \int_0^{\infty} ds_{14} \int_0^{\infty} F(s_{34}) d\varphi_{34} \int_0^{2\pi} F(s_{45}) F(s_{35}) d\varphi_{35}, \quad (5)$$

$$\text{де} \quad \int_0^{\infty} ds_{1i} = \int_0^{\infty} F(s_{1i}) ds_{1i} \int_{(\sqrt{s_{1i}}-\sqrt{s_{12}})^2}^{(\sqrt{s_{1i}}+\sqrt{s_{12}})^2} F(s_{2i}) ds_{2i}.$$

Знаючи інтеграли в (3, 4, 5), що відповідають усім можливим графам, можна визначити четвертий незвідний інтеграл

$$\beta_4 = \beta_{41} + \beta_{42} + \beta_{43} + \beta_{44} + \beta_{45} + \beta_{46}$$

або за допомогою (1) п'ятий віріальний коефіцієнт.

Для дослідження були обрані чотири різних потенціали міжмолекулярної взаємодії: однопараметричний потенціал твердих сфер, двохпараметричний потенціал Сазерленда і потенціал Леннард-Джонса (12-6), а також трипараметричний потенціал Морзе. Перші два потенціали використовувалися, скоріше, для перевірки адекватності отриманих виразів, а вибір останніх двох зумовлений їх широким застосуванням у науці [34]. Всі потенціали містять параметр D (діаметр молекули або рівноважну відстань між парою молекул). Потенціали Сазерленда, Леннард-Джонса і Морзе включають параметр ϵ_0 (енергія дисоціації парного зв'язку), а потенціал Морзе містить ще й безрозмірний параметр α .

Для цих потенціалів за допомогою виразів (3, 4, 5) обчислювалися значення п'ятого віріального коефіцієнта в безрозмірному вигляді $b_5 = B_5/B_0^4$, де $B_0 = 4\pi D^3/3$, в широкому діапазоні безрозмірної температури $\tau = kT/\epsilon_0$.

Для чисельного інтегрування в (3, 4, 5) використовувався метод Гауса, який оптимально поєднує точність і простоту, а також не вимагає визначення підінтегральних виразів на кінцях відрізка інтегрування. Для цього попередньо були створені таблиці вузлів і ваг інтегрування для різних значень числа вузлів $n = 7, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 60$ [35].

Сучасні графічні процесори здатні реалізовувати апаратну багатопоточність, що робить повторювані операції над числами з плаваючою комою в сотні разів ефективнішими порівняно з аналогічними обчисленнями на базі центрального процесора. Відповідно, багатовимірне інтегрування в (4, 5) було адаптовано до багатопоточних обчислень. В інтегралах (4) для кожного вузла по s_{12} створювалася двовимірна сітка вузлів s_{13} і s_{23} , а обчислення $F_1(s_{12}, s_{13}, s_{23})$ здійснювалося в потоковому режимі незалежно для кожного вузла сітки. Аналогічним чином, обчислення подвійного інтеграла наприкінці виразу (5) здійснювалося незалежно у вузлах сітки інтегралів по S_3 , S_4 і S_5 .

Створювати комп'ютерні додатки зі зручним інтерфейсом користувача зручніше в середовищі Delphi (Embarcadero Studio), в той час як більш оптимальним способом проводити числові розрахунки (і, тим більш, користуватись об'єктами та функціями бібліотеки DirectX) є використання середовища Visual

Studio (мови C# або C++). Тому сам алгоритм обчислень був реалізований на C++ у вигляді динамічної бібліотеки (Virials.dll), функції якої можна потім використовувати вже в різних середовищах та на різних платформах.

Використання DirectX передбачає написання відповідного «шейдера» специфічною мовою HLSL (High Level Shading Language), що не дуже відрізняється від звичайного C# (скоріше, є його спрощеним та дуже «урізаним» варіантом, який не підтримує деякі типи даних). Цей «шейдер» компілюється під час виконання програми (runtime compilation), і в коді він був представлений у вигляді кількох різних строкових констант, комбінації яких давали насправді два «шейдери»: для обчислень суми інтегралів β_{42} , β_{43} (4) (комбінація VS1S2S12_Shader_Header, VS1S2S12_Shader_TableFunc, VS1S2S12_Shader_Main423) та однієї складової частини β_{46} (5) (комбінація VS1S2S12_Shader_Header, VS1S2S12_Shader_TableFunc, VS1S2S12_Shader_45Func, VS1S2S12_Shader_Main5).

Фрагмент коду з відповідними строковими константами наведено нижче:

```
//common header of shaders
const char VS1S2S12_Shader_Header[] =
"#define MIN_float_S 1.0e-20f\n"
"#define M_PI 3.14159265358979323846\n"
"struct Knot { float3 wrz; }; \n"
"struct ResBuff { \n"
" float ResVal; \n"
" float ResValEx; \n"
"}; \n"
"cbuffer cbCS : register( b0 ) \n"
" { \n"
" uint4 iparam; \n"
" float4 fparam; \n" // fparam.x = e_kT;
" float4 fparamEx; \n"
"}; \n"
"RWStructuredBuffer<ResBuff> mRes :
register(u0); \n"
"StructuredBuffer<Knot> Grid : register(t0); \n";
//implementation of GetIntS12 for 4_2&3 irreducible
const char VS1S2S12_Shader_TableFunc[] =
"struct FuncS12 { float3 Val3; }; \n"
"StructuredBuffer<FuncS12> DirF : register(t1); \n"
"StructuredBuffer<FuncS12> InvF : register(t2); \n"
"float GetIntS12Val( float S, float dS ) \n"
" { \n"
" if (S < MIN_float_S) { return -M_PI; } \n"
" else { \n"
" if (dS > S) { return 0.0f; } \n"
" else { \n"
" uint ipar = iparam.y - 1; \n"
" if (S <= 1.0f) { \n"
" float3 imv; \n"
" float3 mv = float3(1.0f, S * ipar, dS * ipar / S); \n"
```

```
" mv = modf(mv, imv); \n"
" mv.x = 1.0f; \n"
" return dot( DirF[iparam.y * imv.y + imv.z].Val3,
mv ); \n"
" } else { \n"
" float3 imv; \n"
" float3 mv = float3(1.0f, ipar / S, dS * ipar / S); \n"
" mv = modf(mv, imv); \n"
" mv.x = 1.0f; \n"
" return dot( InvF[iparam.y * imv.y + imv.z].Val3,
mv ); \n"
" } \n"
" } \n"
" } \n"
"} \n"
"float GetIntS12( float R1, float R2, float Z1, float
Z2 ) \n"
" { \n"
" float r = Z1 - Z2; \n"
" return GetIntS12Val( R1*R1 + R2*R2 + r*r,
2.0f*R1*R2 ); \n"
"} \n";
//implementation of GetIntS12 for 4_5 irreducible
const char VS1S2S12_Shader_45Func[] =
"StructuredBuffer<float3> GP : register(t1); \n"
"float GetIntS123( float3 s, float3 ds ) \n"
" { \n"
" float mRes = 0.0f; \n"
" for (uint i = 0; i < iparam.z; i++) { \n"
" float mRes3 = 0.0f; \n"
" float3 mG = GP[i]; \n"
" for (uint j = 0; j < iparam.z; j++) { \n"
" float3 mG3 = GP[j]; \n"
" mRes3 += mG3.x*(EFunc(s.y-
ds.y*mG3.y)*EFunc(s.z-ds.z*(mG.y*mG3.y-
mG.z*mG3.z)) +
" EFunc( s.y + ds.y*mG3.y )*EFunc( s.z +
ds.z*(mG.y*mG3.y - mG.z*mG3.z) ) ); \n"
" } \n"
" mRes += mG.x*EFunc( s.x - ds.x*mG.y
)*mRes3; \n"
" } \n"
" return mRes; \n"
" } \n"
"float GetIntS12( float R1, float R2, float Z1, float
Z2 ) \n"
" { \n"
" float3 ds = float3(Z1 - fparamEx.y, Z2 - fparamEx.y,
Z1 - Z2); \n"
" float3 Rsq = float3(fparamEx.x*fparamEx.x,
R1*R1, R2*R2); \n"
" float3 s = float3(Rsq.x+Rsq.y+ds.x*ds.x, Rsq.
x+Rsq.z+ds.y*ds.y, Rsq.z+Rsq.y+ds.z*ds.z); \n"
" ds = float3(2.0f*fparamEx.x*R1,
```

```

2.0f*fparamEx.x*R2, 2.0f*R2*R1);\n"
" return GetIntS123(s, ds);\n"
"} \n";
//entry point for shaders of 4_23 irreducible
const char VS1S2S12_Shader_Main423[] =
"void CSMain( uint3 DTid : SV_DispatchThreadID
)\n"
" {\n"
" float3 aKnot1 = Grid[DTid.x+iparam.w].wrz;\n"
" float3 aKnot2;\n"
" float Result = 0.0f;\n"
" for ( uint i=0; i < iparam.x; i++ )\n"
" {\n"
" aKnot2 = Grid[i].wrz;\n"
" Result += aKnot2.x * GetIntS12(aKnot1.y,
aKnot2.y, aKnot1.z, aKnot2.z);\n"
" }\n"
" mRes[DTid.x].ResVal = aKnot1.x * Result;\n"
" mRes[DTid.x].ResValEx = aKnot1.x *
Result*Result;\n"
" }\n";
//entry point for shader of 4_5 irreducible
const char VS1S2S12_Shader_Main45[] =
"void CSMain( uint3 DTid : SV_DispatchThreadID )\n"
" {\n"
" float3 aKnot1 = Grid[DTid.x+iparam.w].wrz;\n"
" float3 aKnot2;\n"
" float Result = 0.0f;\n"
" for ( uint i=0; i < iparam.x; i++ )\n"

```

```

" for ( uint i=0; i < DTid.x; i++ )\n"
" {\n"
" aKnot2 = Grid[i].wrz;\n"
" Result += aKnot2.x * GetIntS12(aKnot1.y,
aKnot2.y, aKnot1.z, aKnot2.z);\n"
" }\n"
" Result = 2.0f*Result + aKnot1.x *
GetIntS12(aKnot1.y, aKnot1.y, aKnot1.z, aKnot1.z);\n"
" mRes[DTid.x].ResVal = aKnot1.x * Result;\n"
" }\n";

```

Сітка самих вузлів змінних s_{13} і s_{23} (разом із вагою для кожного вузла) була розміщена в буфері «Grid» (у пам'яті GPU), протабульована функція (2) для змінної s та оберненої змінної $t = 1 / s$ (для інтегрування в нескінчених межах) розміщувалась у відповідних буферах «DirF» та «InvF». Точкою входу до «шейдери» в обох варіантах була функція «CSMain».

Завдяки використанню GPU обчислення одного значення суми $\beta_{42} + \beta_{43}$ для потенціалів Леннард-Джонса або Морзе при $n = 30$ займало на ПК із графічним процесором GeForce GTS 450 близько 1 с (для порівняння, на базі центрального процесора IntelCore i5 2.67 GHz такі ж розрахунки займали близько 1,5 хв). Розрахунки одного β_{46} при $n = 15$, навіть із використанням GPU, займали приблизно 1 год.

Розрахунки для твердих сфер вже при $n = 20$ дають значення $b_5 = 0,00691734487190843 B_0^4$, що добре узгоджується з відомим $b_5 = (0,0069 \pm 0,0002) B_0^4$ [36].

Рис. 4. Залежність п'ятого віріального коефіцієнта b_5 для потенціалу Сазерленда від температури τ . Пунктир показує b_5 для твердих сфер

Рис. 5. Залежність п'ятого вірального коефіцієнта b_5 для потенціалів Леннарда-Джонса (суцільна лінія) і Морзе (пунктир) від температури τ .

Рис. 6. Ізотерми рівняння [23] з трьома (штрих-пунктир), чотирма (пунктир) і п'ятьма (суцільна лінія) віральними коефіцієнтами для потенціалу Леннарда-Джонса при різних температурах (знизу вгору) τ : 1,2; 1,25; 1,29

На рис. 4 показана залежність b_5 від температури τ для потенціалу Сазерленда. Там же показано значення b_5 для твердих сфер, до якого прагне залежність при $T \rightarrow \infty$.

На рис. 5 зображені залежності b_5 від температури τ для потенціалів Морзе і Леннарда-Джонса.

Використовуючи точний вираз для групового розкладу конфігураційного інтеграла [23] і відповідне рівняння стану для безрозмірного тиску $p = PB_0/\varepsilon_0$ і об'єму $v = 1/\rho B_0$, були розраховані ізотерми для потенціалу Леннарда-Джонса з урахуванням різного числа віральних коефіцієнтів (рис. 6).

Рис. 7. Криві конденсації рідини Леннарда-Джонса з урахуванням трьох (штрих-пунктир), чотирьох (пунктир) і п'яти (суцільна лінія) віріальних коефіцієнтів. Показані також граничні значення критичних параметрів (пунктирні лінії) згідно з даними різних досліджень [3–6]

$$a - \alpha = 3,0; \bar{b} - \alpha = 6,0; \bar{c} - \alpha = 9,0$$

На рис. 7 представлені відповідні криві конденсації з урахуванням різного числа віріальних коефіцієнтів. Можна побачити, що врахування п'ятого коефіцієнта змінює ізотерми і криву конденсації значно менше порівняно із четвертим. Крім того, критичні температура та тиск з урахуванням як чотирьох, так і п'яти віріальних коефіцієнтів лежать в області відомих експериментальних значень [3–6]. Можна припустити, що вплив шостого віріального коефіцієнта буде ще меншим, а це означає, що в деяких випадках достатньо враховувати тільки перші п'ять коефіцієнтів.

ВИСНОВКИ

Були отримані точні вирази усіх складників четвертого незвідного інтеграла (п'ятого віріального коефіцієнта) через інтегральні функції, які можна застосовувати для потенціалів парної взаємодії різного виду (як гладких, так і кусково-безперервних). У майбутньому можливе використання подібних виразів для обчислення віріальних коефіцієнтів більших порядків.

На основі цих виразів було створено алгоритм чисельного розрахунку п'ятого віріального коефіцієнта, адаптований для використання сучасних засобів апаратного прискорення обчислень.

Були отримані значення п'ятого віріального коефіцієнта для потенціалу твердих сфер, потенціалів Сазерленда, Морзе і Леннарда-Джонса в широкому діапазоні температур, які можуть безпосередньо використовуватися в наукових дослідженнях різних систем.

Зокрема, для потенціалу Леннарда-Джонса на основі точного виразу конфігураційного інтеграла [23] були отримані ізотерми в області великої густини та крива конденсації. Дослідження цього конкретного випадку показують, що вплив віріальних коефіцієнтів на поведінку системи поступово зменшується з ростом їхнього порядку. Принаймні, вплив п'ятого коефіцієнта на поведінку ізотерм та положення кривої конденсації виявився значно меншим порівняно із впливом четвертого. Хоча не можна виключати, що інформація про коефіцієнти вищих порядків у майбутньому змінить ці висновки.

REFERENCES

- [1] Isihara, A. (1971). Statistical physics. Academic Press.
- [2] Collevocchio, A., König, W., Mörters, P., & Sidorova, N. (2010). Phase Transitions For Dilute Particle Systems with Lennard-Jones Potential. Communications in Mathematical Physics. no. 3 (299), pp. 603–630.
- [3] Panagiotopoulos, A. Z. (1994). Molecular simulation of phase coexistence: Finite-size effects and determination of critical parameters for two- and three-dimensional Lennard-Jones fluids. Int. J. Thermophys. no. 6 (15), pp. 1057–1072.
- [4] Phil, A. (2002). Stochastic molecular dynamics: A combine. Monte Carlo and molecular dynamics technique for isothermal simulations. J. Chem. Phys. no. 116, 9616.

- [5] Tatsuto, K., Shigeo, M. (2002). Molecular dynamics simulation of heterogeneous nucleation of a liquid droplet on a solid surface. *Microscale Thermophysical Engineering*. no. 6, pp. 1, 3–13.
- [6] Hiroshi, W., Nobuyasu, I., Chin-Kun, H. (2012). Phase diagram and universality of the Lennard-Jones gas-liquid system. *J. Chem. Phys.* no. 136, 204102.
- [7] Kac, M., Uhlenbeck, G. E., and Hemmer, P. C. (1963). On the van der Waals Theory of the Vapor-Liquid Equilibrium. I. Discussion of a One-Dimensional Model. *J. Math. Phys.* no. 4, pp. 216.
- [8] Lebowitz, J. L. and Penrose, O. (1966). Rigorous Treatment of the Van Der Waals-Maxwell Theory of the Liquid-Vapor Transition. *J. Math. Phys.* no. 7, 98.
- [9] Baxter, R. J. (1980). Hard hexagons: exact solution. *J. Phys. A: Math. Gen.* 13 L61.
- [10] Lee, T. D. and Yang, C. N. (1952). Statistical Theory of Equations of State and Phase Transitions. II. Lattice Gas and Ising Model. *Phys. Rev.* no. 87, pp. 410.
- [11] Huang, K. (1963). *Statistical Mechanics*. John Wiley. New York.
- [12] Balescu, R. (1975). *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical mechanics*. John Wiley. New York.
- [13] Sarkisov, H. N. (1999). Priblizhenie uravneniiy teorii gidkostey v statisticheskoy termodinamike klasicheskikh gidkikh system. [Approximate equations of liquid theory in statistical thermodynamics of classical fluid systems], UPG. no. 169, pp. 625–642.
- [14] Sarkisov, H. N. (2002). Molekularnie funktsii raspredeleniy stabilnykh, metastabilnykh I amorfnykh klasicheskikh modeley. [Molecular distribution functions for stable, metastable and amorphous classical models], UPG. no. 172, pp. 647–669.
- [15] Vompe, A. G. and Martynov, G. A. (1997). The self-consistent statistical theory of condensation. *J. Chem. Phys.* no. 106, 6095.
- [16] Martynov, H. A. (1999). Problema fazovykh perehodov v statisticheskoy mekhanike. [The phase transition problem in statistical mechanics] UFN, no. 169, pp. 595–624.
- [17] Apfelbaum, E. M., Vorob'ev, V. S., and Martynov, G. A. (2007). Regarding convergence curve of virial expansion for the Lennard-Jones system. *J. Chem. Phys.*, no. 127, 064507.
- [18] Ornstein, L. S. and Zernike, F. (1914). Accidental deviations of density and opalescence at the critical point of a single substance. *Proc. Acad. Sci.* no. 17, 793–806.
- [19] Maier, Dzh., Heppert-Maier, M. (1980). *Statisticheskay mekhanika*. [Statistical mechanics] Mir. pp. 544.
- [20] Tikhonov, D. A., Sarkisov, G. N. (2000). Singularities of Solution of the Ornstein–Zernike Equation within a Gas–Liquid Transition Region. *Russ. J. Phys. Chem.*, Vol. 74. no. 3. pp. 470–476.
- [21] Charpentier, I. and Jakse, N. (2005). Phase diagram of complex fluids using an efficient integral equation method. *J. Chem. Phys.*, no. 123, 204910.
- [22] Boholubov, N. N. (1946). Problemi dinamicheskoy teorii v statisticheskoy fizike. [Problems of dynamic theory in statistical physics] OHIZ. Hos. iz-vo tehn.-teoret.lit., pp. 118.
- [23] Ushcats, M. V. (2012). Equation of State Beyond the Radius of Convergence of the Virial Expansion. *Phys. Rev. Lett.* no. 109, 040601.
- [24] Hirshfelder, Dzh, Kertis, Ch. Berd R. (1961). *Molekulynay teoriiy hazov I zhidkostey*. [Molecular theory of gases and liquids] Izdatelstvo inostranoy literature, pp. 931.
- [25] Rowlinson, J. S. (1963). Limits of the fourth virial coefficient at low and high temperatures for a Lennard-Jones potential. *Molecular Physics*. vol. 6, Issue 4. pp. 429–439.
- [26] Katsura, S. (1959). Fourth Virial Coefficient for the Square Well Potential. *Phys. Rev.* no. 115, pp. 1417–1426.
- [27] Barker, J. A., Monaghan, J. J. (1962). Fourth Virial Coefficients for the 12–6 Potential. *J. Chem. Phys.* no. 36, pp. 2558–2564.
- [28] Vovchenko, A. I., Mulenko, I. A., Solovey, V. B. (1998). Raschet termodinamicheskikh velichin plotnih hazov I slabio ionizovanoj plazmi s uchedom trekhchastichnih vzaimodeystviy. [Determining thermodynamic quantities of dense gases and weakly ionized plasma with regard for the three-particle interactions]. *ZhTF*, T. 68, no. 7, pp. 130–132.
- [29] Saija, F. (2011). The fourth virial coefficient of a nonadditive hard-disc mixture. *Phys. Chem.* no. 13, pp. 11885–11891.
- [30] Francis, H. Ree, William, G. Hoover. (1964). Fifth and Sixth Virial Coefficients for Hard Spheres and Hard Disks. *J. Chem. Phys.* Vol. 40, no. 4, pp. 939–950.
- [31] Benjamin K. M., Schultz A. J., Kofke D. A. (2009). Fourth and Fifth Virial Coefficients of Polarizable Water. *J. Phys. Chem. B*. no.113 (22), pp. 7810–7815.
- [32] Briano J. G., Glandt E. D. (1980). Fifth virial coefficient for the lennard-jones fluid in two dimensions. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*. no. 76, pp. 812–821.
- [33] Lulka O.E., Ushkats M.V. (2012). Rozrahunok tretogo ta chetvertogo virialnih koefitsientiv neidealnogo gazu dly riznih potentsialiv parnoi vzaemodii. [Calculating the third and forth virial coefficients for non-ideal gases for various pair-wise interaction potentials] *Naukovi dopovidi prizeriv II turu Vseukrainskogo konkursu studentskikh naukovich robit z fiziki. Zb. Naukovich prats*. Sumi, pp. 53–58.
- [34] Krivtsov A.M., Krivtsova N.V. (2002). Metod chastits I ego ispolzovanie v mehanike deformiruемого tverdogo tela. *Dalnevostochniy matematicheskij zhurnal DVO RAN*. [Particle method and its usage in mechanics of a deformable solid] T.3, no.2, pp. 254–276.
- [35] Krilov V.I. (1967). *Priblizhenoe znachenie integralov*. [Approximate value of integrals] M.: Nauka. pp. 500.
- [36] Pathria R.K. (1996). *Statistical mechanics*. Butterworth-Heinemann. pp. 529.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Isihara A. (1971). *Statistical physics*. Academic Press.
- [2] Collecchio A., König W., Mörters P., & Sidorova N. (2010). Phase Transitions For Dilute Particle Systems with Lennard-Jones Potential. *Communications in Mathematical Physics*. № 3 (299). pp. 603–630.

- [3] Panagiotopoulos A. Z. (1994). Molecular simulation of phase coexistence: Finite-size effects and determination of critical parameters for two- and three-dimensional Lennard-Jones fluids. *Int. J. Thermophys.* № 6 (15). pp.1057-1072
- [4] Attard P. (2002). Stochastic molecular dynamics: A combined Monte Carlo and molecular dynamics technique for isothermal simulations. *J. Chem. Phys.* № 116, 9616.
- [5] Kimura T., Maruyama S. (2002). Molecular dynamics simulation of heterogeneous nucleation of a liquid droplet on a solid surface. *Microscale Thermophysical Engineering*. Vol. 6, Iss. 1, 3-13.
- [6] Hiroshi W., Nobuyasu I., Chin-Kun H. (2012). Phase diagram and universality of the Lennard-Jones gas-liquid system. *J. Chem. Phys.* 136, 204102.
- [7] Kac M., Uhlenbeck G. E., Hemmer P. C. (1963). On the van der Waals Theory of the Vapor-Liquid Equilibrium. I. Discussion of a One-Dimensional Model. *J. Math. Phys.* № 4, 216.
- [8] Lebowitz J. L., Penrose O. (1966). Rigorous Treatment of the Van Der Waals-Maxwell Theory of the Liquid-Vapor Transition. *J. Math. Phys.* № 7, 98.
- [9] Baxter R. J. (1980). Hard hexagons: exact solution. *J. Phys. A: Math. Gen.* 13 L61.
- [10] Lee T. D., Yang C. N. (1952). Statistical Theory of Equations of State and Phase Transitions. II. Lattice Gas and Ising Model. *Phys. Rev.* № 87, 410.
- [11] Huang K. (1963). Statistical Mechanics. *John Wiley*. New York.
- [12] Balescu R. (1975). Equilibrium and Nonequilibrium Statistical mechanics. *John Wiley*. New York.
- [13] Саркисов Г. Н. (1999). Приближенные уравнения теории жидкостей в статистической термодинамике классических жидких систем. *УФН*. № 169. С.625–642.
- [14] Саркисов Г. Н. (2002). Молекулярные функции распределения стабильных, метастабильных и аморфных классических моделей. *УФН*. № 172. С.647–669.
- [15] Vompe A. G., Martynov G. A. (1997). The self-consistent statistical theory of condensation. *J. Chem. Phys.* №106, 6095.
- [16] Мартынов Г. А. (1999). Проблемы фазовых переходов в статистической механике. *УФН*. № 169. С. 595–624.
- [17] Apfelbaum E. M., Vorob'ev V. S., Martynov G. A. (2007). Regarding convergence curve of virial expansion for the Lennard-Jones system. *J. Chem. Phys.* № 127, 064507.
- [18] Ornstein L. S., Zernike F. (1914). Accidental deviations of density and opalescence at the critical point of a single substance. *Proc. Acad. Sci.* № 17, 793-806.
- [19] Майер Дж., Гепперт-Майер М. (1980). Статистическая механика. М.: Мир, 544 с.
- [20] Tikhonov D. A., Sarkisov G. N. (2000). Singularities of Solution of the Ornstein–Zernike Equation within a Gas–Liquid Transition Region. *Russ. J. Phys. Chem.* Vol. 74. No. 3. pp. 470–476.
- [21] Charpentier I., Jakse N. (2005). Phase diagram of complex fluids using an efficient integral equation method. *J. Chem. Phys.* № 123, 204910.
- [22] Боголюбов Н.Н. (1946). Проблемы динамической теории в статистической физике. *ОГИЗ. Гос. изд-во техн.-теорет. лит.*, 118 с.
- [23] Ushcats M. V. (2012). Equation of State Beyond the Radius of Convergence of the Virial Expansion. *Phys. Rev. Lett.* № 109, 040601.
- [24] Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч. Берд Р. (1961). Молекулярная теория газов и жидкостей. *Издательство иностранной литературы*, 931 с.
- [25] Rowlinson J. S. (1963). Limits of the fourth virial coefficient at low and high temperatures for a Lennard-Jones potential. *Molecular Physics*. vol. 6, Issue 4., pp. 429-439.
- [26] Katsura S. (1959). Fourth Virial Coefficient for the Square Well Potential. *Phys. Rev.* № 115, pp. 1417–1426.
- [27] Barker J. A., Monaghan J. J. (1962). Fourth Virial Coefficients for the 12–6 Potential. *J. Chem. Phys.* № 36, pp. 2558-2564.
- [28] Вовченко А.И., Муленко И.А., Соловей В.Б. (1998). Расчет термодинамических величин плотных газов и слабо ионизованной плазмы с учетом трехчастичных взаимодействий. *ЖТФ*, Т.68, №7, С.130-132.
- [29] Saija F. (2011). The fourth virial coefficient of a nonadditive hard-disc mixture. *Phys. Chem. Chem. Phys.* № 13, pp. 11885-11891.
- [30] Ree F. H., Hoover W. G. (1964). Fifth and Sixth Virial Coefficients for Hard Spheres and Hard Disks. *J. Chem. Phys.* Vol. 40, № 4, pp. 939-950.
- [31] Benjamin K. M., Schultz A. J., Kofke D. A. (2009). Fourth and Fifth Virial Coefficients of Polarizable Water. *J. Phys. Chem. B*. no.113 (22), pp. 7810–7815.
- [32] Briano J. G., Glandt E. D. (1980). Fifth virial coefficient for the Lennard-Jones fluid in two dimensions. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*. no. 76, pp. 812-821.
- [33] Люлька О.С., Ушкац М.В. (2012). Розрахунок третього та четвертого віріальних коефіцієнтів неідеального газу для різних потенціалів парної взаємодії. Наукові доповіді призерів II туру Всеукраїнського конкурсу студентських наукових робіт з фізики: *Зб. Наукових праць*. Суми, С. 53-58.
- [34] Кривцов А.М., Кривцова Н.В. (2002). Метод частиц и его использование в механике деформируемого твердого тела. *Дальневосточный математический журнал ДВО РАН*. Т. 3, № 2, С. 254-276.
- [35] Крылов В.И. (1967). Приближенное значение интегралов. М.: Наука. 500 с.
- [36] Pathria R.K. (1996). Statistical mechanics. *Butterworth-Heinemann*. 529 p.