Методы ускоренной сходимости в статистической физике

П. Н. Николаев*
Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра квантовой статистики и теории поля Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2
(Статья поступила 13.06.2017; Подписана в печать 15.06.2017)

В работе дана классификация методов ускоренной сходимости, используемых в статистической физике. Среди них выделен комбинированный метод, использующий физический анализ системы и математические методы ускоренной сходимости. Показана его эффективность для получения уравнения Карнахана–Старлинга. Предлагаемый метод носит общий характер и применим для широкого класса систем.

PACS: 02.30.Lt , 05.70.Ce, 64.10.+h. УДК:536
Ключевые слова: последовательности, ряды, суммируемость, термодинамические функции, уравнения состояния.

ВВЕДЕНИЕ

Для решения задач статистической физики приходится использовать ряды теории возмущений. При этом расчет каждого последующего члена такого ряда сопряжен с большими математическими сложностями. Кроме того, получаемые ряды для многих наиболее интересных физических областей (например, экстремальных состояний вещества) сходятся очень медленно.

По этой причине возникает задача об ускорении сходимости ряда, то есть его преобразования в другой ряд, который имел бы такую же сумму, как и исходный, но сходился быстрее [1–5]. Несмотря на большие достижения в расчете вириальных коэффициентов, число их весьма ограничено, и этим определяется актуальность использования методов ускоренной сходимости.

Для системы твердых сфер в настоящее время число известных вириальных коэффициентов равно одиннадцати, а для системы с потенциалом взаимодействия Леннард–Джонса — восьми, причем за последние пятьдесят лет точность вычисления этих вириальных коэффициентов значительно возросла [6, 7].

Для более сложных потенциалов взаимодействия число известных вириальных коэффициентов еще меньше. В этой связи применение методов ускоренной сходимости рядов теории возмущений является совершенно необходимым условием при использовании вириальных рядов, либо более сложных вариантов рядов теории возмущений, при описании состояния вещества при высоких плотностях и высоких давлениях.

1. ТИПЫ МЕТОДОВ УСКОРЕННОЙ СХОДИМОСТИ

Имеющиеся методы ускоренной сходимости рядов теории возмущений в статистической физике можно разделить на три группы. В первую очередь это математические методы ускоренной сходимости. Они основаны на чисто математических свойствах рядов, которые либо известны изначально, либо наличие которых предполагается. К математическим методам ускоренной сходимости относятся метод Куммера, метод Эйлера, метод аппроксимант Паде и целый ряд других, успешно используемых для решения целого ряда задач [2].

Остановимся на методе Эйлера, который будет использован в настоящей работе. Пусть ряд

$$s = \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k \tag{1}$$

сходится при некотором $x \neq 1$. Тогда применяя формулу для геометрической прогрессии, преобразуем ряд (1) к виду

$$s = \frac{a_0}{1-x} + \frac{x}{1-x}\sum_{k=0}^{\infty} \Delta a_k x^k, \tag{2}$$

где $\Delta a_k = a_{k+1} - a_k$.

При необходимости данную процедуру можно провести несколько раз. Данный метод требует дополнительного анализа для сравнения скорости сходимости исходного ряда (1) и тех рядов, которые получаются в результате преобразований (например, (2)).

Вторую группу составляют физические методы ускоренной сходимости. Их суть заключается в том, что, исходя из физических соображений, мы переходим от функций, ряды теории возмущений для которых сходятся медленно, к функциям, для которых ряды теории возмущений сходятся быстрее. В статистической термодинамике основная задача состоит в вычислении статистического интеграла. Для реальных потенциалов взаимодействия его свойства во многом помогают определить те функции, ряды теории возмущений для которых сходятся быстрее. Эти свойства находятся на основе асимптотического анализа поведения статистического интеграла.

*E-mail: nikolaev@phys.msu.ru

Для ускорения сходимости рядов теории возмущений, исходя из физических соображений, следует учитывать также размерность пространства. Надо использовать представление о числе ближайших соседей, поведение системы при больших плотностях, включая метастабильную область и область упорядоченной фазы, особенности поведения различных термодинамических функций [8–10]. Важную роль здесь играет и выбор основного приближения. Например, достаточно точное уравнение состояния системы твердых сфер необходимо и в случае неравновесных процессов для вычисления коэффициентов переноса для плотных газов в рамках теории Больцмана–Энскога.

Начало использовния физических методов ускоренной сходимости в статистической физике было положено Л.Тонксом [11]. Для одномерного случая он получил точное решение

$$p = \frac{kT}{(1 - N\sigma/L)L}, \tag{3}$$

где L — длина системы, p — давление, N — число частиц, σ — диаметр твёрдого стержня, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Соотношение (3) описывает всю фазовую диаграмму системы твердых стержней.

Тонкс провел анализ поведения статистического интеграла одномерной системы и нашел обобщение на системы двух и трёх измерений в виде уравнения состояния при предельно больших плотностях. Для двумерной системы при больших плотностях им было получено:

$$p = \frac{NkT}{(1 - \vartheta^{1/2})S}, \tag{4}$$

где S — площадь системы, $\vartheta = 3^{1/2}N\sigma^2/2S$.

В приближении разложения по степеням плотности для малых плотностей было найдено уравнение состояния с точностью до третьего вириального коэффициенты включительно:

$$pS = NkT(1 + 1,814\vartheta + 2,573\vartheta^2). \tag{5}$$

Основываясь на выражениях (4) и (5), Тонкс предлагает следующую интерполяционную формулу для описания всей фазовой диаграммы двумерной системы:

$$\frac{NkT}{pS} = \frac{1 - 1,307\vartheta^3 + 0,307\vartheta^4}{1 + 1,814\vartheta + 2,573\vartheta^2}. \tag{6}$$

Аналогичным образом Тонксом была получена асимптотика для системы трех измерений для $\vartheta \to 1$:

$$pV = NkT/(1 - \vartheta^{1/3}), \tag{7}$$

где V — объем системы, $\vartheta = N\sigma^3/\sqrt{2}V$.

Для случая малых плотностей

$$pV = NkT(1 + 2,9619\vartheta + 5,483\vartheta^2) \tag{8}$$

с точностью до третьего вириального коэффициента включительно. Тонкс предложил на основе полученных асимптотик (7) и (8) использовать следующую интерполяционную формулу:

$$pV = NkT\frac{1 + 2,9619\vartheta + 5,483\vartheta^2}{1 - 0,8517\vartheta^3 - 0,1483\vartheta^4}. \tag{9}$$

Из сравнения интерполяционных формул Тонкса видно, что они являются частным случаем аппроксисмант Паде.

В работе Тонкса рассмотрены системы твёрдых сфер. Очевидно, что использование методов улучшения сходимости рядов теории возмущений во многом определяется типом потенциала взаимодействия между частицам системы. Для подавляющего числа статистических систем известно лишь несколько первых членов рядов теории возмущений. Поэтому здесь весьма важным является выбор основного приближения, которое во многом определяет в дальнейшем скорость сходимости рядом теории возмущений. Обращает на себя внимание тот факт, что соотношения (6) и (9) не описывают фазовый переход в системах твердых дисков и сфер.

В работе [12] дан обзор последующего развития физических методов ускоренной сходимости рядов теории возмущений в статистической физике. Там же приведено изложение нового метода, основанного на анализе свойств статистического интеграла. Суть его заключается в следующем.

Из анализа выражения для свободной энергии реальных систем при больших плотностях следует, что

$$F \to \infty \tag{10}$$

при $\rho \to \rho_0$, где ρ_0 — максимально допустимая плотность в системе (для системы твердых сфер эта плотность соответствует плотности при плотной упаковке, а для системы с потенциалом взаимодействия Леннард–Джонса $\rho_0 = \infty$).

Поэтому выражение для свободной энергии системы

$$F = F_0 - \theta \ln\left(Q/V^N\right) \tag{11}$$

естественно представить в виде

$$F = F_0 - \theta Nm \ln q(\theta, \rho). \tag{12}$$

Здесь F_0 — свободная энергия идеального газа, $q(\theta, v) = \left(Q/V^N\right)^{1/Nm}$, m — эффективное число ближайших соседей. В этом случае теория возмущений, учитывая выражения (10)–(12), развивается для функции $q(\theta, \rho)$. Последующее применение этого подхода и сопоставление полученных результатов с данными эксперимента показывает высокую его эффективность [12].

Наиболее общими являются комбинированные методы ускоренной сходимости рядов теории возмущений. В рамках данного подхода на основе физических соображений осуществляется переход к функциям, ряды теории возмущений для которых сходятся достаточно быстро, а уже для них применяются математические методы ускорения сходимости.

2. СИСТЕМА ТВЕРДЫХ СФЕР

В данной работе рассмотрена система твердых сфер в одномерном, двумерном и трехмерном случаях. Получение уравнения Карнахана–Старлинга, описывающего уравнение состояния твердых сфер с хорошей степенью точности для трехмерной системы, следуя работе [3], сведено к использованию метода Эйлера ускоренной сходимости ряда, полученного на основе ряда по степеням плотности для свободной энергии. Этот ряд обладает тем свойством, что его коэффициенты слабо отличаются друг от друга. Грубо говоря, ряд ведет себя подобно геометрической прогрессии. Однократное применение метода Эйлера к данному ряду при учете только второго вириального коэффициента (и при использовании информации об известных вириальных коэффициентах) позволяет получить уравнение Карнахана–Старлинга.

Последующий учет всех известных вириальных коэффициентов позволяет найти уравнение состояния, описывающее стабильную фазу с точностью современного машинного эксперимента. Метастабильная фаза описывается также достаточно хорошо. Для улучшения совпадения теории и эксперимента в метастабильной области произведен учет асимптотики выражения для свободной энергии системы. То есть для получения окончательного результата мы используем комбинированный метод ускоренной сходимости. В результате получено полное согласие теоретических данных и данных машинного эксперимента [3].

Система твердых сфер является базовой при построении статистической термодинамики реальных систем, особенно для областей большой плотности, фазовых переходов и метастабильных областей. Полученное с высокой степенью точности уравнение состояния для системы твердых сфер позволяет описывать эти сложные области фазовой диаграммы и находить для них новые интересные особенности, имеющие существенный практический интерес.

Предлагаемый подход допускает очевидное обобщение на многокомпонентные системы, системы с многочастичным взаимодействием, квантовые системы.

Для одномерной системы все вириальные коэффициенты постоянны и равны друг другу. Поэтому непосредственное применение методы Эйлера к вириальному уравнению состояния приводит к точному решению Тонкса (3), которое одновременно в данном случае и будет уравнением Карнахана–Старлинга для одномерной системы, если использовать подход, предложенный в работе [3].

Для двухмерной системы, если в вириальном ряду перейти к безразмерным переменным и использовать приведенную плотность в единицах собственной плотности частиц, мы увидим практически линейное возрастание вириальных коэффициентов в зависимости от их номера. Тогда, используя подход работы [3], мы можем получить обобщенное уравнение Карнахана–Старлинга для двумерной системы. В приближении второго вириального коэффициента имеем уравнение

$$\frac{pS}{NkT} = \frac{1}{(1-y)^2}, \tag{13}$$

где $y = \frac{1}{4}\pi\sigma^2\frac{N}{S}$.

Таким образом, мы имеем уравнение Карнахана–Старлинга для одномерной системы (3), двумерной (13) и стандартное выражение для трехмерной системы [3]. Для одномерной системы оно совпадает с точным выражением Тонкса, а для двумерного и трехмерного случаев, если следовать [3], мы можем получить и обобщение на случай точного учета всех известных вириальных коэффициентов.

Так же как и в работе [3] для трехмерной системы соотношение (13) может быть обобщено и на случай учета известного асимптотического поведения свободной энергии при больших плотностях, то есть при

$$\frac{2\sqrt{3}y}{\pi} \to 1. \tag{14}$$

Это достигается за счет использования ограничения на число ближайших соседей при больших плотностях. Но данное выражение с использованием асимптотики (14) не является аналогом интерполяционной формулы Тонкса. Полученная формула по существу является аналитическим продолжением уравнения состояния в метастабильную область с использованием физических ограничений, следующих из характера системы.

Для многомерных систем размерностью больше трех также известны вириальные коэффициенты [13]. Их анализ показывает, что предложенный метод применим и в этом случае для получения уравнения Карнахана–Старлинга. Но в силу ряда дополнительных особенностей и характера поведения вириальных коэффициентов здесь требуется специальный анализ рядов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведен анализ наиболее широко используемых в статистической физике методов ускоренной сходимости рядов теории возмущений. Их можно поделить на три больших класса: математические, физические и комбинированные. Сравнительный анализ показал, что среди математисеских методов чаще всего для ускорения сходимости рядов теории возмущений используется метод аппроксимант Паде. Этот метод исследован подробно на основе исследования имеющихся вириальных коэффициентов для системы твердых сфер [14].

В 2014 году было вычислено значение одиннадцатого вириального коэффициента [14]. В этой же работе приведены результаты для всех вириальных коэффициентов (для сфер единичного диаметра):

$$\begin{aligned}
B_2 &= \frac{2\pi}{3},\\
B_3 &= \frac{5\pi^2}{18},\\
B_4 &= 2.636218008,\\
B_5 &= 2.1213811(13),\\
B_6 &= 1.5669044(41),\\
B_7 &= 1.099157(11),\\
B_8 &= 0.739342(37),\\
B_9 &= 0.48487(12),\\
B_{10} &= 0.31248(30),\\
B_{11} &= 0.19582(97).
\end{aligned} \tag{15}$$

Здесь же подробно проанализирована точность полученных результатов. Она указана в скобках.

По данным вириальным коэффициентам (15) автором были построены аппроксиманты Паде.

Для определения эффективности метода аппроксимант Паде используются данные метода молекулярной динамики (ММД) и метода Монте–Карло (ММК). В настоящее время мы хорошо знаем уравнение состояния системы не только для стабильной фазы, но и для части метастабильной области, которая соответствует двухфазной области системы твердых сфер.

При несомненной полезности метода аппроксимант Паде наличие большого числа известных вириальных коэффициентов показало и слабые места этого метода. Во-первых, нельзя выбрать единственную аппроксиманту, лучше всего в целом описывающую всю фазовую диаграмму. Во-вторых, разные области фазовой диаграммы лучше всего описывают, в общем случае, разные аппроксиманты.

Таким образом, вопрос отбора аппроксимант, очевидный при небольшом числе известных вириальных коэффициентов, становится сложным при большом числе известных коэффициентов.

Вместе с тем, использование других методов также представляет несомненный интерес. В настоящей работе используется метод Эйлера для исследования одномерной, двумерной и трехмерной систем твердых сфер для получения уравнения состояния, которое хорошо описывало бы всю фазовую диаграмму однородной фазы. Для двумерной и трехмерной систем необходимо хорошее описание и метастабильных областей. Здесь надо использовать физические методы, а также комбинированные методы ускоренной сходимости рядов теории возмущений.

Проведенное рассмотрение показало, что наиболее перспективными являются комбинированные методы ускоренной сходимости.

Проведенное в работе рассмотрение может быть обобщено на широкий класс статистических систем, как классических, так и квантовых.

[1] *Ефимов А.В.* Математический анализ (специальные разделы). Ч. 1. М., Высшая школа, 1980.
[2] *Hamming R.W.* Numerical methods for scientists and engineers. New York, 1987.
[3] *Николаев П.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. Астрон. 2017. № 1. С. 23. (Mosc. Univ. Phys. Bull. 2017. **72**, N 1. P. 23.
[4] *Kunz K.S.* Numerical analysis. New York, 1957.
[5] *Боголюбов Н.Н., Митропольский Ю.А., Самойленко А.М.* Метод ускоренной сходимости в нелинейной механике. Киев, 1969.
[6] *Wheatley R.J.* Phys. Rev. Lett. 2013. **110**. 200601.
[7] *Zhang C., Pettitt B.M.* Mol. Phys. 2014. **112**. P. 1427.
[8] *Bannerman M.N., Lue L., Woodcock L.V.* J. Chem. Phys. 2010. **132**. 084507.
[9] *Woodcock L.V.* Nature. 1997. **385**. P. 141.
[10] *Wang L., Xu N.* Phys. Rev. Lett. 2014. **112**. 055701.
[11] *Tonks L.* Phys. Rev. 1936. **50**, N 9. P. 955.
[12] *Базаров И.П., Николаев П.Н.* Новые методы в теории систем многих частиц. М., 1995.
[13] *Clisby N., McCoy B.M.* // J. Stat. Phys. 2006. **122**, N 1. P. 15.
[14] *Schultz A.J., Kofke D.A.* // Phys. Rev. E. 2014. **E 90**. 023301.

Methods of accelerated convergence in statistical physics

P.N. Nikolaev *Department of Quantum Statistics and Field Theory, Faculty of physics, Lomonosov Moscow State University Moscow 119991, Russia*
E-mail: [a]nikolaev@phys.msu.ru

In the work the classification of the methods of accelerated convergence used in statistical physics is given. Among them a combined method using physical analysis of the system and mathematical methods of accelerated convergence is picked out. Its effectiveness is shown for obtaining the Carnahan–Starling equation. The proposed method is of a general nature and is applicable to a wide class of systems.

PACS: 02.30.Lt , 05.70.Ce, 64.10.+h

Keywords: sequences, series, summability, thermodynamic functions, equations of state

Received 13 June 2017.

Сведения об авторе

Николаев Павел Николаевич — доктор физ.-мат., профессор; тел.: (495) 939–12–90, e-mail: nikolaev@phys.msu.ru.