

УДК 544.272

Д. В. ШАХНО¹, О. В. ШАХНО²**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МОНТЕ-КАРЛО С МАТРИЦЕЙ ПЕРЕХОДА
ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ЖИДКОСТЕЙ РАЗЛИЧНОЙ СЛОЖНОСТИ
ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ**

(Представлено академиком В. С. Солдатовым)

¹Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь
shahnodima@mail.ru²Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
shahno1990@mail.ru

Предложена принципиально новая методика эффективного использования многопроцессорных систем для расчета свойств жидкости методом Монте-Карло с матрицей перехода, позволяющая снизить реальное время расчета в десятки раз. Данная методика расширяет интервал моделирования равновесия «жидкость–пар» в сторону низких температур, для которых расчет с помощью стандартного подхода невозможен.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, метод Монте-Карло, параллельные вычисления, равновесие жидкость–газ.

D. V. SHAKHNO¹, A. V. SHAKHNO²**APPLICATION OF THE TRANSITION MATRIX MONTE CARLO TECHNIQUE
TO SIMULATE DIFFERENT-COMPLEXITY LIQUIDS AT LOW TEMPERATURE**¹Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus
shahnodima@mail.ru²Belarusian State University, Minsk, Belarus
shahno1990@mail.ru

A new original method has been proposed for effective use of multi-core systems to simulate liquid properties by the transition matrix Monte Carlo technique. The calculation real time has been reduced substantially. The technique proposed has extended a simulation range of “liquid–vapor” equilibrium to low temperatures, at which simulations by a standard approach are impossible.

Keywords: computer simulation, Monte Carlo method, parallel modeling, vapor-liquid equilibrium.

Введение. Метод Монте-Карло (МК) – это общее название группы численных математических методов, основанных на постоянном использовании генератора случайных чисел. Метод МК используется в различных областях математики, физики, химии, биологии. В применении к молекулярному моделированию сущность метода Монте-Карло заключается в следующем [1]: значения свойств системы определяются с помощью усреднения значения данного свойства по большому числу сгенерированных микросостояний. Надо учитывать, что метод Монте-Карло может быть использован для определения только равновесных свойств систем [2].

Метод Монте-Карло с матрицей перехода (МКМП) – это сравнительно новый метод, который был разработан для высокоэффективного моделирования свойств жидкостей [2; 3]. В отличие от метода ансамблей Гиббса [4], в котором различные фазы моделируются одновременно в отдельных ящиках, в методе МКМП для моделирования используется только один ящик. В данном методе принципиальное значение для термодинамического описания однокомпонентной системы имеет функция плотности вероятности $\Pi(N, \mu, V, T)$, которая показывает вероят-

ность нахождения N молекул в системе объемом V при фиксированной температуре T и химическом потенциале μ .

При фиксированном химическом потенциале μ , температуре T и объеме V моделирование методом МКМП включает в себя два основных типа пробных перемещений: перемещение частиц в пределах ящика и добавление/изъятие частицы из ящика. Добавление/изъятие частицы отражает тот факт, что система находится в контакте с внешней средой [2; 3].

В целом метод МКМП нашел множество применений. Его используют для определения свойств чистых жидкостей и многокомпонентных растворов, констант Генри [5], изучения процессов смачивания поверхностей [6], построения изотерм адсорбции [7], исследования свойств растворов белка [8], построения диаграмм сосуществования фаз для многокомпонентных систем [9]. Тем не менее, пока методом МКМП были исследованы модели только относительно простых моделей жидкостей. Такая же ситуация имела место для метода ансамблей Гиббса, когда он только появился [2].

Задача любой сложности, решаемая с помощью метода ансамблей Гиббса, может быть смоделирована с использованием метода МКМП, поскольку эти методы имеют один и тот же основополагающий набор пробных перемещений, за исключением изменения объема ящика в методе ансамблей Гиббса [2]. Перемещение типа добавление/изъятие частицы в методе МКМП аналогично перемещению частиц между ящиками в методе ансамблей Гиббса. Метод ансамблей Гиббса и МКМП дают результаты, сходящиеся в пределе погрешностей методов. Однако погрешность метода МКМП в большинстве случаев ниже, чем погрешность метода ансамблей Гиббса. Метод ансамблей Гиббса дает меньшую погрешность только в случае достаточно сложных молекул при низкой температуре [2].

Высокая погрешность метода МКМП при низкой температуре или в случае сложных молекул связана со снижением вероятностей добавления/изъятия молекул и может привести к невозможности расчета свойств жидкости (в процессе расчета система не может перейти в состояние с большим числом частиц).

Цель работы – разработка методики расчета равновесия «жидкость–газ» в рамках метода Монте-Карло с матрицей перехода для систем различной сложности при низких температурах.

Методы и алгоритмы расчетов. При использовании метода МКМП рассчитываются вероятности добавления/изъятия частиц. Фактический расчет вероятности перехода $P(N, \pm 1)$ из системы с числом частиц N в состояние с числом частиц большим или меньшим на 1 происходит за счет накопления информации о вероятностях принятия перемещения p_a в так называемой накопительной матрице C . Для любого пробного перемещения два элемента указанной матрицы обновляются одновременно:

$$C(N, \pm 1) = C(N, \pm 1) + p_{a(\pm 1)}; \quad (1)$$

$$C(N, 0) = C(N, 0) + p_{a(0)}. \quad (2)$$

Вероятность принятия перемещения, соответствующая добавлению или изъятию частицы p_a , определяется как

$$p_a = \min \left(1, \frac{\pi_n}{\pi_o} \right), \quad (3)$$

где π_o и π_n – вероятности нахождения системы в старой «о» и новой «n» конфигурациях соответственно. Отношение данных вероятностей рассчитывается из распределения Гиббса. Добавка в (3) множителя $\Pi[N_o] / \Pi[N_n]$ – главная идея метода МКМП. Такое добавление множителя приводит к тому, что расчет будет производиться не только для наиболее вероятного числа частиц. Модифицированная функция $\text{acc}(o \rightarrow n)$ равна вероятности принятия перемещения добавления/изъятия и рассчитывается следующим образом:

$$\text{acc}(o \rightarrow n) = \min \left\{ 1, \frac{\Pi[N_o] \pi_n}{\Pi[N_n] \pi_o} \right\}.$$

В целом вероятность перехода $P(N, \pm 1)$ рассчитывается из накопленной информации и соответствует элементу $C(N, \pm 1)$, нормированному следующим образом:

$$P(N, \pm 1) = \frac{C(N, \pm 1)}{\sum_{j=-1}^{+1} C(N, j)}.$$

Поскольку N дискретно и все время меняется на единицу, плотность вероятности $\Pi(N)$ непосредственно вычисляется с использованием следующего соотношения:

$$\ln \Pi(N+1) = \ln \Pi(N) + \ln \frac{P(N, +1)}{P(N+1, -1)}.$$

Для того чтобы вышеописанная схема была эффективной, N обязательно должно охватывать широкий диапазон значений (соответствующий как фазе газа, так и фазе жидкости).

Конечным итогом симуляции является функция плотности вероятности $\Pi(N; \mu, V, T)$. В общем случае заданный химический потенциал не соответствует равновесному $\mu_{\text{равн}}$ при заданной температуре. Для нахождения свойств с использованием функции $\Pi(N; \mu, V, T)$ необходимо найти значение равновесного химического потенциала $\mu_{\text{равн}}$. Это можно сделать с использованием процедуры расширения результатов моделирования [10]. Возможно проведение такой процедуры для пересчета либо к другому химическому потенциалу, либо к другой температуре.

В ходе расширения результатов моделирования по химическому потенциалу функция $\Pi(N; \mu)$ меняется следующим образом:

$$\ln \Pi(N; \mu) = \ln \Pi(N; \mu_0) + \beta(\mu - \mu_0)N,$$

где μ_0 – первоначально заданный химический потенциал; $\beta = 1 / T$ – обратная температура.

Равновесный химический потенциал $\mu_{\text{равн}}$ находится из условия равенства площадей под пиками функции $\Pi(N; \mu)$, соответствующими газовой и жидкой фазам.

Равновесное давление рассчитывается по следующей формуле:

$$\beta PV = -\ln \left[2 \frac{\Pi(0, \mu_{\text{равн}})}{\sum_{N=0}^{N_{\text{max}}} \Pi(N, \mu_{\text{равн}})} \right].$$

Расширение результатов моделирования по температуре заключается в пересчете вероятности реализации каждого полученного в процессе моделирования микросостояния при одной температуре к другой. Для такого расчета необходимыми данными являются значения энергии каждого отдельного микросостояния [6]. В ходе данной процедуры функция $\Pi(N, E; \mu, \beta)$ пересчитывается по следующей формуле:

$$\Pi(N, E; \mu, \beta) = \Pi(N, E; \mu_0, \beta_0) \exp[(\beta \mu - \beta_0 \mu_0)N - E(\beta - \beta_0)],$$

где β_0 и μ_0 относятся к проведенному расчету, а β и μ – к желаемой гистограмме.

Для повышения точности расширения результатов расчета по температуре применяется метод объединения нескольких гистограмм, в котором получают объединенную функцию распределения вероятностей $\Pi_c(N, E; \mu, \beta)$. Такое объединение осуществляется по следующей формуле [11]:

$$\Pi_c(N, E; \mu, \beta) = \frac{\sum_{i=1}^R f_i(N, E) \Pi_i(N) \exp[-\beta E + \beta \mu N]}{\sum_{i=1}^R \exp[-\beta_i E + \beta_i \mu_i N]},$$

где R – число объединяемых гистограмм.

Для расчетов ММК была выбрана программа Towhee версии 7.0. Данная программа имеет следующие преимущества: возможность расчетов в различных ансамблях (в том числе и в большом каноническом ансамбле с использованием метода МКМП); легкое переключение между различными силовыми полями; открытый код.

Параметры проведенных расчетов представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Параметры проведения расчетов равновесия «жидкость–пар» для различных систем

| Вещество | N_{\max} | Силовое поле | $l_{\text{ящика}}, \text{ \AA}$ | $T, \text{ K}$ | $\mu, \text{ K}$ | Методика | | |
|-------------------------------|------------|--------------|---------------------------------|----------------|------------------|-------------|---------------|---------------------------|
| | | | | | | Стандартная | Разбиение | Расширение по температуре |
| Kr | 320 | OPLS [12] | 25 | 80 | -1475 | + | +, предельное | - |
| | 300 | | | 90 | -1535 | + | - | + |
| | 300 | | | 120 | -1720 | + | + | + |
| | 300 | | | 160 | -2140 | + | - | + |
| N ₂ | 160 | TraPPE [13] | 20 | 77,4 | -950 | + | +, предельное | - |
| C ₂ H ₆ | 100 | OPLS-AA [14] | 20 | 184,29 | 9070 | + | предельное | + |

Результаты и их обсуждение. Для проведения процедуры расширения результатов моделирования по температуре необходим расчет функции плотности вероятности $\Pi(N, \mu_0)$ и энергии каждого посещенного микросостояния. Программа Towhee в качестве выходных данных дает $\ln\Pi(N, \mu_0)$ и в обычном варианте усредненное значение энергии по блокам из заданного числа шагов. Для того чтобы получить энергию каждого микросостояния длина блока была задана в 1 шаг. Однако при таком частом выводе блоков, выходной файл не может вместить сразу весь расчет длиной порядка 100 млн шагов (1 блок \approx 1 кбайт). В связи с этим был предложен алгоритм для проведения процедуры расширения результатов моделирования по температуре, заключающийся в циклическом запуске программы Towhee (в данной работе по 20000 шагов). После завершения одного цикла программы из выходного файла извлекались значения энергии состояний с заданным числом частиц и записывались в соответствующие файлы энергий. После извлечения необходимых данных выходной файл удалялся и программа перезапускалась, используя конечную конфигурацию системы в качестве начального состояния на новом цикле. Результатом расчета является файл, содержащий значения энергии для всех посещенных состояний.

С помощью предложенного алгоритма было проведено расширение результатов моделирования по температуре для криптона. В результате расчеты показали, что эффективный диапазон данной процедуры, произведенной из одного расчета, не превышает $\pm 40 \text{ K}$; для Kr достаточно трех расчетов ($T = 90; 120$ и 160 K), чтобы с использованием данной процедуры, проводимой способом объединения гистограмм, получить значения плотностей и давлений насыщенного пара в температурном интервале от 90 до 200 K (т. е. в доступном для расчета стандартным методом МКМП). Отклонение давления насыщенного пара при объединении гистограмм не превышало 0,7 %, а плотности жидкости – 0,2 %.

Таким образом, используя процедуру расширения результатов моделирования по температуре, можно сократить количество расчетов для получения термодинамических свойств веществ в широком температурном диапазоне.

Одной из проблем любых расчетов методами молекулярного моделирования является ограниченная производительность компьютеров, что приводит к тому, что даже расчеты не самых сложных систем длятся месяцами. В связи с этим для экономии реального времени расчета было предложено разбиение расчета на несколько независимых подзадач. В каждой отдельной подзадаче рассчитывалась $P(N, +1) / P(N + 1, -1)$ для интервала $a(i - 1) - ai$ частиц, где a – ширина интервала; i – номер подзадачи. Для проверки предложенного метода был проведен расчет для Kr (30 подзадач).

На рис. 1 представлены зависимости $\ln\Pi(N, \mu_{\text{равн}})$ от N , кривая 1 получена стандартным способом, кривая 2 – с использованием методики разбиения. Полученные данные (рис. 1) показывают, что в системе присутствует жидкая (правее минимума) и газообразная (левее минимума)

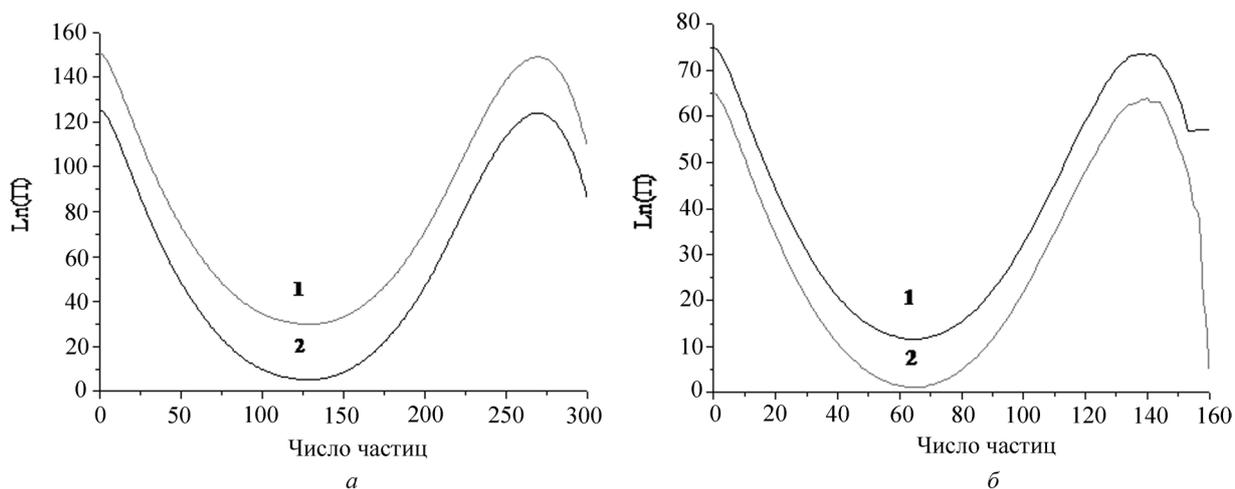


Рис. 1. Зависимости $\ln\Pi(N, \mu_{\text{sat}})$ от N , полученные с помощью стандартного метода (1) и метода разбиения (2). a – Kr (на 30 подзадач), b – N_2 (на предельное число подзадач)

фазы, полученные данные позволяют рассчитать равновесное давление и плотности жидкой и газовой фазы. Для стандартной и предложенной методики не различаются (в пределах погрешности) функции плотности вероятности и рассчитанные для Kr свойства.

Предложенная методика позволяет сократить реальное время расчета в десятки раз, сохраняя при этом точность расчета. Кроме того, время расчета можно дополнительно сократить и за счет изменения интервалов разбиения. В табл. 2 представлена зависимость относительного времени расчета (t_i / t_1) от номера подзадачи. Как видно из приведенных данных, время расчета увеличивается с ростом числа частиц в 4 раза. Для оптимизации разбиения необходимо разбивать задачу на интервалы разного размера, добиваясь приблизительно равного времени расчета в каждом интервале (чем меньше частиц, тем больше интервал).

Т а б л и ц а 2. Зависимость относительного времени расчета (t_i / t_1) от диапазона изменения числа частиц (в i -ом расчете от $10(i-1)$ до $10i$ частиц)

| | | | | | | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Номер расчета | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Относительное время расчета, t_i / t_1 | 1,00 | 1,19 | 1,19 | 1,43 | 1,50 | 1,57 | 1,74 | 1,83 | 2,00 | 2,03 |
| Номер расчета | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
| Относительное время расчета, t_i / t_1 | 2,07 | 2,16 | 2,34 | 2,36 | 2,45 | 2,57 | 2,72 | 2,66 | 2,93 | 2,99 |
| Номер расчета | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 |
| Относительное время расчета, t_i / t_1 | 2,92 | 3,02 | 3,05 | 3,25 | 3,23 | 3,35 | 3,51 | 3,62 | 3,76 | 3,83 |

В предельном случае разбиение можно свести к расчетам с фиксированным числом частиц в каждой подзадаче. При таком подходе расчет разбивается на $N_{\text{max}} + 1$ независимых подзадач. Постоянство частиц (от 0 до N_{max}) в каждой подзадаче обеспечивается тем, что пробные перемещения не могут быть приняты, при этом вероятности добавления $P(N, +1)$ и изъятия $P(N, -1)$ частицы рассчитываются. После определения $P(N, +1)$ и $P(N, -1)$ для всех N гистограмму находят в соответствии с уравнением.

Результаты расчета с помощью методики предельного разбиения в сравнении со стандартной методикой приведены на рис. 1, б. Свойства, рассчитанные из приведенных функций плотности вероятности, сходятся в пределах погрешности, однако методика предельного разбиения позволяет рассчитать функцию плотности вероятности для большего числа частиц. Даже для азота при температуре 77,9 К стандартный метод не смог рассчитать функцию плотности вероятности для N больше чем 152 (выход на постоянное значение кривой 1 на рис. 1, б). Ситуация усугубляется при понижении температуры или в случае больших молекул.

С целью проверки работы методики предельного разбиения при низких температурах были рассчитаны свойства Kr при 80 К (рис. 2). Так, с использованием стандартной методики расчета

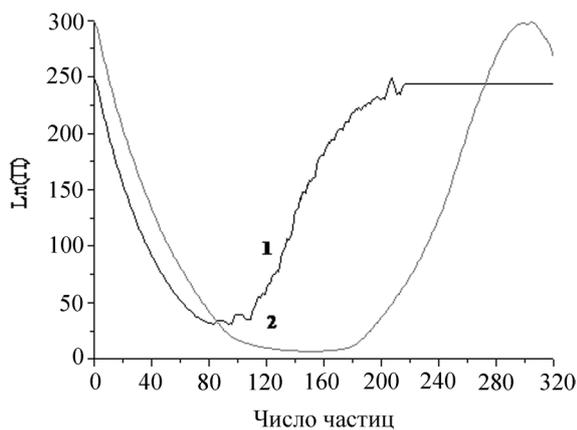


Рис. 2. Зависимости $\ln\Pi(N, \mu_{\text{sat}})$ от N для Kr при $T = 80$ К, полученные с помощью стандартной методики (1) и методики предельного разбиения (2)

его использовании удалось получить всю кривую функции плотности вероятности (рис. 2, кривая 2), что позволило рассчитать термодинамические параметры. Таким образом, предложенная методика позволяет расширить диапазон температур в сторону низких значений (при которых стандартная методика расчета не работает).

Т а б л и ц а 3. Зависимость вероятности добавления/изъятия от числа частиц для Kr и N_2 при μ , близком к равновесным значениям

| Kr, 120 К | | | Kr, 80 К | | | N_2 , 77,9 К | | |
|-----------|---------------------|---------------------|----------|---------------------|---------------------|----------------|---------------------|---------------------|
| N | $P(N, -1)$ | $P(N, +1)$ | N | $P(N, -1)$ | $P(N, +1)$ | N | $P(N, -1)$ | $P(N, +1)$ |
| 0 | 0 | $3,3 \cdot 10^{-1}$ | 0 | 0 | $4,2 \cdot 10^{-3}$ | 0 | 0 | $3,6 \cdot 10^{-2}$ |
| 1 | $2,8 \cdot 10^{-1}$ | $2,0 \cdot 10^{-1}$ | 1 | $2,5 \cdot 10^{-1}$ | $2,4 \cdot 10^{-3}$ | 1 | $5,0 \cdot 10^{-2}$ | $1,8 \cdot 10^{-2}$ |
| 10 | $3,2 \cdot 10^{-1}$ | $5,7 \cdot 10^{-2}$ | 10 | $2,5 \cdot 10^{-1}$ | $1,5 \cdot 10^{-3}$ | 5 | $4,0 \cdot 10^{-2}$ | $7,3 \cdot 10^{-3}$ |
| 20 | $3,2 \cdot 10^{-1}$ | $5,1 \cdot 10^{-2}$ | 20 | $1,7 \cdot 10^{-1}$ | $3,1 \cdot 10^{-3}$ | 10 | $3,3 \cdot 10^{-2}$ | $5,1 \cdot 10^{-3}$ |
| 50 | $2,2 \cdot 10^{-1}$ | $6,2 \cdot 10^{-2}$ | 100 | $3,1 \cdot 10^{-2}$ | $1,8 \cdot 10^{-2}$ | 25 | $1,8 \cdot 10^{-2}$ | $4,4 \cdot 10^{-3}$ |
| 100 | $1,1 \cdot 10^{-1}$ | $7,5 \cdot 10^{-2}$ | 200 | $6,1 \cdot 10^{-3}$ | $3,0 \cdot 10^{-2}$ | 50 | $7,8 \cdot 10^{-3}$ | $4,7 \cdot 10^{-3}$ |
| 200 | $2,1 \cdot 10^{-2}$ | $6,9 \cdot 10^{-2}$ | 250 | $1,2 \cdot 10^{-4}$ | $5,5 \cdot 10^{-3}$ | 100 | $1,5 \cdot 10^{-3}$ | $4,6 \cdot 10^{-3}$ |
| 250 | $1,8 \cdot 10^{-3}$ | $4,8 \cdot 10^{-3}$ | 280 | $9,7 \cdot 10^{-6}$ | $1,8 \cdot 10^{-4}$ | 125 | $1,7 \cdot 10^{-4}$ | $4,6 \cdot 10^{-4}$ |
| 280 | $7,7 \cdot 10^{-4}$ | $3,2 \cdot 10^{-4}$ | 300 | $5,9 \cdot 10^{-6}$ | $4,8 \cdot 10^{-6}$ | 140 | $4,5 \cdot 10^{-5}$ | $2,5 \cdot 10^{-5}$ |
| 300 | $5,9 \cdot 10^{-4}$ | $4,2 \cdot 10^{-5}$ | 320 | $1,0 \cdot 10^{-5}$ | $1,8 \cdot 10^{-9}$ | 160 | $2,8 \cdot 10^{-5}$ | $2,2 \cdot 10^{-6}$ |

Методика предельного разбиения может быть также использована и для более сложных систем. На рис. 3 представлены зависимости $\ln\Pi(N, \mu_{\text{sat}})$ от N , кривая 1 получена стандартным способом, кривая 2 – с использованием методики предельного разбиения. Хотя полученные данные (рис. 3) показывают, что в системе присутствует жидкая и газообразная фаза, но для стандартного метода, начиная с 93 частиц, функция плотности вероятности не может быть рассчитана.

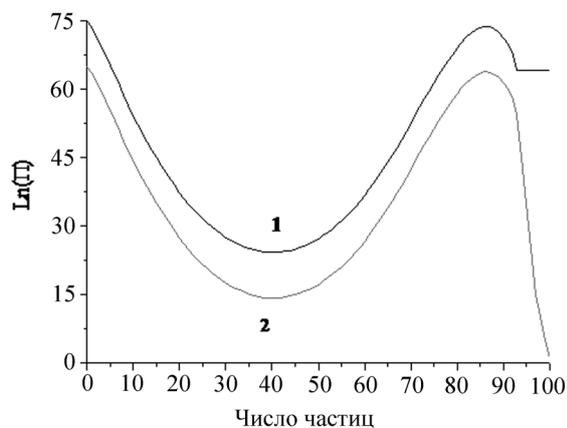


Рис. 3. Зависимости $\ln\Pi(N, \mu_{\text{sat}})$ от N для этана при $T = 184,29$ К, полученные с помощью стандартной методики (1) и методики предельного разбиения (2)

не удалось получить число частиц, соответствующих жидкости (рис. 2, кривая 1). Кроме того, из-за снижения вероятностей добавления и изъятия система большинство времени находилась в состоянии с числом частиц от 205 до 220 и не была накоплена статистика даже для области с меньшим N . Это объясняется тем, что при низкой температуре с увеличением числа частиц резко снижаются как вероятность добавления, так и вероятность изъятия частицы (табл. 3), и не происходит добавления частицы выше определенного числа (вероятность ниже 10^{-5}). Однако в методике предельного разбиения не происходит фактического добавления частиц, и поэтому данный подход пригоден для расчета свойств систем даже при чрезвычайно низких температурах. При

его использовании удалось получить всю кривую функции плотности вероятности (рис. 2, кривая 2), что позволило рассчитать термодинамические параметры. Таким образом, предложенная методика позволяет расширить диапазон температур в сторону низких значений (при которых стандартная методика расчета не работает).

В результате расчетов термодинамических параметров были получены следующие данные: стандартный метод $P_{\text{sat}} = 102,6$ кПа; $\rho_{\text{vap}} = 4,625$ кг \cdot м $^{-3}$; $\rho_{\text{liq}} = 802,8$ кг \cdot м $^{-3}$; предельное разбиение $P_{\text{sat}} = 102,6$ Па; $\rho_{\text{vap}} = 4,627$ кг \cdot м $^{-3}$; $\rho_{\text{liq}} = 802,0$ кг \cdot м $^{-3}$; эксперимент [15] $P_{\text{sat}} = 101,814$ кПа; $\rho_{\text{liq}} = 806,43$ кг \cdot м $^{-3}$. Отклонение расчетных значений от экспериментальных связано с неточностью моделей, а не погрешностью метода расче-

та. Следовательно, методика предельного разбиения позволяет не только ускорить проведение расчета, но и провести расчет для более сложных молекул, для которых стандартная методика не позволяет рассчитать даже свойств жидкой фазы.

Заключение. Предложен алгоритм использования процедуры расширения результатов моделирования по температуре в программе Towhee для проведения расчетов методом Монте-Карло с матрицей перехода. Определен температурный интервал использования данной процедуры для систем различной сложности. Для криптона в интервале 90–200 К рассчитаны значение плотностей и давление насыщенного пара, с относительным отклонением от стандартной методики менее 1 %.

Разработана новая методика расчета в методе Монте-Карло с матрицей перехода, заключающаяся в разбиении на независимые подзадачи. Данная методика позволяет снизить реальное время расчета за счет использования нескольких процессорных ядер.

Предложен подход предельного разбиения, который позволяет моделировать равновесие «жидкость–пар» в тех случаях, в которых моделирование с помощью стандартной методики расчета в методе Монте-Карло с матрицей перехода было невозможно (при низких температурах и для сложных молекул). Рассчитанные значения свойств хорошо соответствуют экспериментальным значениям.

Список использованной литературы

1. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines / N. Metropolis [et al.] // *J. Chem. Phys.* – 1953. – Vol. 21, N 6. – P. 1087–1092.
2. *Paluch, A. S.* Comparing the Use of Gibbs Ensemble and Grand-Canonical Transition-Matrix Monte Carlo Methods to Determine Phase Equilibria / A. S. Paluch, V. K. Shen, J. R. Errington // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2008. – Vol. 47, N 13. – P. 4533–4541.
3. *Smith, G. R.* A study of the multi-canonical Monte Carlo method / G. R. Smith, A. D. Bruce // *J. Phys. A: Math. Gen.* – 1995. – Vol. 28, N 23. – P. 6623–6644.
4. *Panagiotopoulos, A. Z.* Monte Carlo methods for phase equilibria of fluids / A. Z. Panagiotopoulos // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2000. – Vol. 12, N 3. – P. 25–30.
5. *Cichowski, E. C.* Determination of Henry's law constants through transition matrix Monte Carlo simulation / E. C. Cichowski, T. R. Schmidt, J. R. Errington // *Fluid Phase Equilib.* – 2005. – Vol. 236, N 1. – P. 58–65.
6. *Kumar, V.* Monte Carlo simulation strategies for computing the wetting properties of fluids at geometrically rough surfaces / V. Kumar, S. Sridhar, J. R. Errington // *J. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 135, N 18. – P. 184702–184715.
7. *Chen, H.* Efficient Simulation of Binary Adsorption Isotherms Using Transition Matrix Monte Carlo / H. Chen, D. S. Sholl // *Langmuir.* – 2006. – Vol. 22, N 2. – P. 709–716.
8. Coarse-Grained Strategy for Modeling Protein Stability in Concentrated Solutions. II: Phase Behavior / V. K. Shen [et al.] // *Biophys. J.* – 2006. – Vol. 90, N 6. – P. 1949–1960.
9. *Shen, V. K.* Determination of fluid-phase behavior using transition-matrix Monte Carlo: Binary Lennard-Jones mixtures / V. K. Shen, J. R. Errington // *J. Chem. Phys.* – 2005. – Vol. 122, N 6. – P. 064508–064525.
10. *Ferrenberg, A. M.* New Monte Carlo technique for studying phase transitions / A. M. Ferrenberg, R. H. Swendsen // *Phys. Rev. Lett.* – 1989. – Vol. 61, N 23. – P. 2635–2638.
11. *Ferrenberg, A. M.* Optimized Monte Carlo Data Analysis / A. M. Ferrenberg, R. H. Swendsen // *Phys. Rev. Lett.* – 1989. – Vol. 63, N 12. – P. 1195–1198.
12. *Jorgensen, W. L.* Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids / W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, J. Tirado-Rives // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – Vol. 118, N 45. – P. 11225–11236.
13. *Potoff, J. J.* Vapor-Liquid Equilibria of Mixtures Containing Alkanes, Carbon Dioxide, and Nitrogen / J. J. Potoff, J. I. Siepmann // *AIChE J.* – 2001. – Vol. 43, N 7. – P. 1676–1682.
14. Evaluation and Reparametrization of the OPLS-AA Force Field for Proteins via Comparison with Accurate Quantum Chemical Calculations on Peptides / G. A. Kaminski [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – Vol. 105, N 28. – P. 6474–6487.
15. NIST ThermoData Engine // National Institute of Standards and Technology [Electronic resource]. – 2010. – Mode of access: www.nist.gov/srd/nist103b.cfm.

Поступило в редакцию 12.10.2015