

3.6 在统计力学中的蒙特卡洛方法

假定我们对一个处于热平衡的恒温(T)的体系感兴趣。对该热力学问题我们做如下的表述。设有一个包含 N 个粒子的恒温的平衡态系统，我们要计算该系统的可观测量 A ，即该物理量的平均值

$$\langle A(T) \rangle = Z^{-1} \int_{\Omega} A(\vec{x}') f(H(\vec{x}')) d\vec{x}'$$

其中 $H(\vec{x}')$ 为系统的哈密顿量描述， $f(\vec{x}')$ 为分布密度函数， Z 称为配分函数，它是归一化常数。

$$Z = \int_{\Omega} f(H(\vec{x}')) d\vec{x}'$$

公式中 $\vec{x}'$ 表示在相空间中的态矢(例如，其坐标为各个粒子的空间位置、动量和自旋等)，它给出该状态在相空间中点的坐标。

显然上面的公式计算都是涉及很高维数的积分问题。

在统计力学的实际问题中，只有象理想气体、简谐振子系统、二维 Ising 模型等极少数类型的问题可以解析地严格积分求解。在大多数情况下计算物理量 $\langle A \rangle$ ，我们只能借助于近似方法求出。如果用蒙特卡洛方法来积分时，只是在把相空间离散化时可能会引起误差。

如何用蒙特卡洛方法来计算 $\langle A \rangle$ 。假定相应的系综是正则系综，系统对应于粒子的位形空间参数矢量 $\vec{x}'$ 的哈密顿量为 $H(\vec{x}') = \sum_{i=1}^N p_i^2 / 2m_i + \Phi(\vec{x}')$ 。如果粒子间的作用力与速度无关，则可以将 $H(\vec{x}')$ 中的动能项去掉。这是由于在这时动能项的贡献可以积分积

掉。则在平衡态时其几率分布为波尔兹曼 (Boltzmann) 分布。
即分布密度函数为

$$p(\vec{x}, T) d\vec{x} = (Z)^{-1} f(\Phi(\vec{x})) d\vec{x} = \exp\{-\Phi(\vec{x})/(k_B T)\} (Z)^{-1} d\vec{x} ,$$

$\vec{x}$ 为对动量积分后剩余的相空间坐标 , k_B 为波尔兹曼常数。上式
中的配分函数为

$$Z = \int d\vec{x} \exp\{-\Phi(\vec{x})/(k_B T)\} .$$

从上式中可以看出：所有对应于大能量值的状态 $\vec{x}$ 对积分贡献都很小。只有某些状态才贡献很大。因此我们预计在 $\Phi(\vec{x})$ 的平均值附近分布有很陡峭的峰。采用相空间离散化后的物理量 A 的系综平均值表示

$$\langle A(T) \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n A(\vec{x}_i) f(\Phi(\vec{x}_i))}{\sum_{i=1}^n f(\Phi(\vec{x}_i))} .$$

我们期望通过随机选择 n 个状态 $\vec{x}_i (i = 1, \dots, n)$, 并对贡献求和的方法来计算积分。生成的状态越多 , 物理量 A 平均值的估计就越精确。由于相空间是高维的 , 这就需要产生大量的状态参数 , 并且其中大部分的状态对求和的贡献是非常小的。

为了使问题可以有效地进行计算 , 我们采用重要抽样法的技术。这种抽样的基本想法是设法产生一个状态的子集合 , 使其分布几率为

$$p(\vec{x}, T) d\vec{x} = \exp\{-\Phi(\vec{x})/(k_B T)\} (Z)^{-1} d\vec{x} .$$

即取分布概率为系统的热力学平衡态分布。于是系综的物理量 A 的平均值就仅仅是对这个状态子集合求平均：

$$\langle A(T) \rangle \approx \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n A(\vec{x}_i) .$$

n 为抽取的状态数。 n 越大，计算得到的精度越高。这个收敛性是由中心极限定理保证的。由于采用了重要抽样法，我们明显地提高了数值求解统计力学问题 $\langle A \rangle$ 的计算效率。

采用 Metropolis 方法，从任何一个初态出发，进一步生成一个状态序列。最终生成的状态子集合满足 $p(\vec{x}) \equiv p(\vec{x}, T)$ 分布。先从一个初始状态 $\vec{x}_0$ 出发。通过某种抽样方法产生一个状态序列 $\vec{x}_1 \rightarrow \vec{x}_2 \rightarrow \vec{x}_3 \rightarrow \dots$ 。我们规定在单位时间内从系统的一个状态 $\vec{x}$ 到另一个状态 $\vec{x}'$ 的过渡几率为 $w(\vec{x}, \vec{x}') = \min \left[1, \frac{p(\vec{x}')}{p(\vec{x})} \right]$ 。抽样方法的选择是至关重要的。它要能保证抽出的状态子集合满足热力学平衡态分布 $p(\vec{x})$ 。

从细致平衡条件给出过渡几率只依赖于概率分布的比值这一事实还可以得到一个重要的结论，即由于状态的分布最终必须对应于平衡分布 $p(\vec{x}) = Z^{-1} f(\Phi(\vec{x}))$ ，因而比例常数即配分函数 Z 不会进入过渡几率。这个结论正反映出这个方法的有用之处。

蒙特卡洛模拟步骤：

(a) 在相空间中确定一个起始状态 $\vec{x}_0$ 。由于马尔科夫链会失去对初始态的记忆，因而在很大程度上起始状态精确地是什么并不重要。但是如果初始状态选到与问题无关的那一部分相空间中时，趋于平衡分布的收敛速度则大大降低。一般选择初始状态处在分布几率密度最大的区域。

(b) 如果已经游走到第 n 步，现在要游走到第 $n+1$ 步。产生一个试探状态或位形 $\vec{x}_{try}$ ，使 $x_{try} = x_n + \eta_n$ （其中 η_n 为在间隔 $[-\delta, \delta]$ 内均匀分

布的随机数 λ 。该状态的选择是：要使 δ 取得合适。选得太大或太小，都将很难收敛到平衡分布。选取 δ 长度的标准是要使 $1/3$ 到 $1/2$ 的试探状态被接受。

(c) 计算过渡几率 $w(\vec{x}_n, \vec{x}_{try})$ 。

(d) 产生一个 $[0, 1]$ 区间的均匀分布随机数 r 。

(e) 如果 $r \leq w(\vec{x}_n, \vec{x}_{try})$ ，那末接受这一步游走，取 $\vec{x}_{n+1} = \vec{x}_{try}$ 。

(f) 如果 $r > w(\vec{x}_n, \vec{x}_{try})$ ，则把老状态当作新状态，即取 $\vec{x}_{n+1} = \vec{x}_n$ ，并重新回到第 (b) 步。

重复上面的过程，我们就可以完成系统的蒙特卡洛模拟。

这样的模拟过程实际上是对时间的平均。但是，这是对位形空间中随时间变化的运动轨道上的物理量所做的平均。统计力学中的蒙特卡洛模拟方法，按系综不同分为：正则系综蒙特卡洛方法、微正则系综蒙特卡洛方法、等温等压系综蒙特卡洛方法、巨正则系综蒙特卡洛方法...

Ising 模型为例来说明正则系综蒙特卡洛方法。

Ising 模型是用于解释铁磁性的一个著名的统计格点模型。该模型的定义如下：令 $G = L^d$ 为一个 d 维、共有 N 个格点的体系；在每个格子 i 上有一个自旋，可以取朝上或朝下的方向。用自旋变量 s_i 来表示

$$s_i = \begin{cases} 1, & \text{如果自旋} \uparrow \\ -1, & \text{如果自旋} \downarrow \end{cases}.$$

这些自旋之间通过一个交换耦合能 J 相互作用。如果还存在一

个外磁场 B , 则体系的哈密顿量为

$$H = -\frac{J}{2} \sum_{i=1}^N S_i \sum_{\langle i,j \rangle} S_j - \mu B \sum_{i=1}^N S_i \cdot$$

其中 $\langle i, j \rangle$ 表示只对格点 i 周围最邻近的格点 j 求和。 μ 代表单个自旋的磁矩。上式中交换耦合能 J 是为正时, 为铁磁体的模型, 各个自旋倾向于同方向排列; J 为负值时, 为反铁磁性的模型, 各个自旋倾向于反方向排列。该模型的最大优点就是简单。它忽略了与格点相关的原子的动能, 而仅仅只包括了最相邻原子间的相互作用能, 自旋也仅仅只有两个离散取向。Ising 模型尽管简单, 但是利用它仍然可以发现许多有趣的统计性质。

假定相互作用是铁磁性的, 即 $J > 0$ 。描述体系性质的配分函数为

$$Z = \sum_{\vec{S}} e^{-\beta H(\vec{S})} \cdot$$

其中 $\beta = 1/(k_B T)$, $\vec{S} = \{S_i\}$ 为系统格点上的自旋态位形。任何物理量都可以由配分函数得到。例如在温度 T 时的磁化强度为

$$M = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial B} = \sum_{\vec{S}} M(\vec{S}) e^{-\beta H(\vec{S})} \cdot$$

其中

$$M(\vec{S}) = \sum_{i=1}^N S_i$$

通常我们对磁化强度的平均值 $\langle M(\vec{S}) \rangle$ 及涨落 $\langle M^2(\vec{S}) \rangle - \langle M(\vec{S}) \rangle^2$ 随系统的温度 and 外加磁场的变化感兴趣。它们的计算公式为

$$\begin{aligned} \langle M(\vec{S}) \rangle &= Z^{-1} \sum_{\vec{S}} M(\vec{S}) e^{-\beta H(\vec{S})} = \sum_{\vec{S}} M(\vec{S}) e^{-\beta H(\vec{S})} / \sum_{\vec{S}} e^{-\beta H(\vec{S})} \cdot \\ \langle M^2(\vec{S}) \rangle &= Z^{-1} \sum_{\vec{S}} M^2(\vec{S}) e^{-\beta H(\vec{S})} = \sum_{\vec{S}} M^2(\vec{S}) e^{-\beta H(\vec{S})} / \sum_{\vec{S}} e^{-\beta H(\vec{S})} \cdot \end{aligned}$$

按上面公式中的求和来计算的计算量太大, 是不可能具体在计算

机上计算的。

蒙特卡洛方法则是通过重要抽样，从所有状态的集合中，抽出一个状态子集合，使得对此子集合中状态的平均与对所有状态的平均接近，从而算出平均值。然而产生这个状态子集合是通过一个多次抽样过程来模拟从非平衡态到平衡的弛豫过程来实现的。

首先随机地给每个格点选取自旋初始值 s_i ，然后按照顺序，逐个地对每个自旋变量通过合适的蒙特卡洛抽样步骤来决定它改变为另一个状态或者保持不变。

对自旋位形抽样的一种基本、常用方法是 Metropolis 方法。
具体抽样步骤：

- (1) 选择任意的初始位形 $\vec{s} = \{s_1, s_2, \dots, s_i, \dots, s_N\}$ ；
- (2) 按 $1/N$ 的等几率，随机抽取一个格点 i ，将其上的自旋反向，得到一个新的位形 $\vec{s}' = \{s_1, s_2, \dots, -s_i, \dots, s_N\}$ ；
- (3) 计算能量差 $\Delta E = E(\vec{s}') - E(\vec{s})$ ，如果 $\Delta E \leq 0$ ，则改变有效，取自旋改变，位形改变 $\vec{s}_i \rightarrow \vec{s}'_i$ 。这对应于 $p(\vec{s}') > p(\vec{s})$ 和 $w(\vec{s} \rightarrow \vec{s}') = 1$ 。
- (4) 如果 $\Delta E > 0$ ，则再产生一个 $[0, 1]$ 区间的随机数 r_i ，
- (5) 如 $r_i < e^{-\beta \Delta E}$ ，则改变仍有效，取自旋改变 $\vec{s} \rightarrow \vec{s}'$ ，
- (6) 反之（即 $r_i \geq e^{-\beta \Delta E}$ ），则 $\vec{s}$ 仍保持不变，这对应于

$$w(\vec{s} \rightarrow \vec{s}') = \exp\{-H(\vec{s}')/(k_B T)\} / \exp\{-H(\vec{s})/(k_B T)\}。$$

多次抽样后，就可以逐渐趋于平衡态，得到接近波尔兹曼分布

$$p(\vec{x}, T) d\vec{x} = (Z)^{-1} f(H(\vec{s})) d\vec{x} = \exp\left\{-\beta H(\vec{s})\right\} (Z)^{-1} d\vec{x}。$$

假定我们已经进行了 m 次“迭代”，发现系统已经趋于平衡态，再“迭代” n 次，于是磁化强度的平均值为

$$\langle M \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=m+1}^{m+n} M(S_i) .$$

上面的计算涉及到有 2^N 个不同位形的复杂计算，这对于许多大尺寸的宏观物质的模拟是难于实现的。

为了估计出宏观系统的性质，我们往往给系统强加上周期性边界条件。即

$$A(\vec{x}) = A(\vec{x} + L_i) , \quad (i = 1, \dots, d)$$

其中 $\vec{L}_i = (0, \dots, 0, L_i, 0, \dots, 0)$ ， $L_i (i = 1, \dots, d)$ 为超立方体的线度尺寸。这样就可以决定下来粒子怎样跨过边界相互作用。在上面的 Ising 模型中相互作用仅仅在最临近的格点上的自旋之间，因而这样的周期重复仅仅是一层格点的复制。周期性边界条件建立起了平移不变性，这在很大程度上消除了表面效应。