

分子建模与模拟导论

王延颢

2012 年 11 月 26 日

9. 蒙特卡洛 (Monte Carlo, MC) 算法

蒙特卡洛算法利用在构型空间的随机行走进行重要性采样 (importance sampling)。其基本原理在于 Boltzmann 分布的指数形式使得相对于整个系综的极少量出现几率最大的微观态进行热力学平均就可以得到 (几乎) 等效于实际的热力学量的系综平均值, 而绝大多数没有采样到的微观状态对于系综平均的贡献由于指数形式趋近于零。

9.1. 基本的 MC 算法

9.1.1. 算法目的

对于正则系综的热力学系统, 配分函数为

$$Z = \frac{1}{N! h^{dN}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta E(\bar{r}^N, \bar{p}^N)) d\bar{r}^N d\bar{p}^N \quad (9.1)$$

其中 d 为空间维数。某一宏观量 A 的系综平均值为

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta E(\bar{r}^N, \bar{p}^N)) A(\bar{r}^N, \bar{p}^N) d\bar{r}^N d\bar{p}^N}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta E(\bar{r}^N, \bar{p}^N)) d\bar{r}^N d\bar{p}^N} \quad (9.2)$$

如果直接把空间离散化求积分, 即使 A 与 $\bar{p}^N$ 不相关, 对于 m 个离散化格点, N 个粒子, 计算量也有 m^{dN} 。所以穷举所有可能性的做法是行不通的, 因此要进行重要性采样。

9.1.2. 重要性采样 (Importance Sampling)

在可遍历的积分空间有限的情况下进行随机采样。采样点尽量选在对积分贡献很大的点, 而大量对积分贡献很小的点即使不被采样也不会造成太大的误差。

9.1.3. Metropolis 方法

对出现几率大的能量态进行重要性采样。对于保守力场

$$E(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = E_k(\vec{p}^N) + E_p(\vec{r}^N) \quad (9.3)$$

假设某宏观热力学量 A 与动量空间无关，则

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta E_k(\vec{p}^N)) d\vec{p}^N \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta E_p(\vec{r}^N)) A(\vec{r}^N) d\vec{r}^N}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta E_k(\vec{p}^N)) d\vec{p}^N \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta E_p(\vec{r}^N)) d\vec{r}^N} \\ &= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta E_p(\vec{r}^N)) A(\vec{r}^N) d\vec{r}^N}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta E_p(\vec{r}^N)) d\vec{r}^N} = \int_{-\infty}^{+\infty} f(E_p(\vec{r}^N)) A(\vec{r}^N) d\vec{r}^N \end{aligned} \quad (9.4)$$

其中概率密度函数

$$f(E_p(\vec{r}^N)) = \frac{\exp(-\beta E_p(\vec{r}^N))}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta E_p(\vec{r}^N)) d\vec{r}^N} \quad (9.5)$$

因此随机采样过程必须保证采样到能量态 E_p 的概率为 $f(E_p(\vec{r}^N))$ 。

考虑采样过程中的一步，从原有构型 o 到达新构型 n 的几率设为 $\pi(o \rightarrow n)$ 。因为系统处在平衡态，从 o 态离开到达其它所有构型的几率应该等于从其它所有构型进入到 o 的几率：

$$P \begin{pmatrix} & & n_1 \\ & \nearrow & \\ o & \rightarrow & n_2 \\ & \searrow & \\ & & n_3 \\ \vdots & & \vdots \end{pmatrix} = P \begin{pmatrix} & & n_1 \\ & \nwarrow & \\ o & \leftarrow & n_2 \\ & \swarrow & \\ & & n_3 \\ \vdots & & \vdots \end{pmatrix} \quad (9.6)$$

为了方便，Metropolis 算法中引入了更强的约束（充分非必要条件）：

细致平衡(detailed balance): 系统从一构型到达另一构型的几率等于其逆过程的几率：

$$\begin{aligned} P(o \rightarrow n) &= P(n \rightarrow o) \\ \Rightarrow f(o)\pi(o \rightarrow n) &= f(n)\pi(n \rightarrow o) \end{aligned} \quad (9.7)$$

进一步选择系统对应的 Markov 链为对称过程（充分非必要条件），即状态转换矩阵为对称阵 $\alpha(o \rightarrow n) = \alpha(n \rightarrow o)$ ，且有

$$\pi(o \rightarrow n) = \alpha(o \rightarrow n) \cdot acc(o \rightarrow n) \quad (9.8)$$

其中 $acc(o \rightarrow n)$ 为接受这一构型变换的几率。公式(9.7)可以写为

$$\begin{aligned} \frac{\pi(o \rightarrow n)}{\pi(n \rightarrow o)} &= \frac{f(n)}{f(o)} \\ \Rightarrow \frac{acc(o \rightarrow n)}{acc(n \rightarrow o)} &= \frac{f(n)}{f(o)} = \exp(-\beta(E_p^n - E_p^o)) \end{aligned} \quad (9.9)$$

Metropolis 算法实现上一条件的选择为

$$acc(o \rightarrow n) = \begin{cases} \exp(-\beta \Delta E_p) & E_p > 0 \\ 1 & E_p \leq 0 \end{cases} = \min(1, \exp(-\beta \Delta E_p)) \quad (9.10)$$

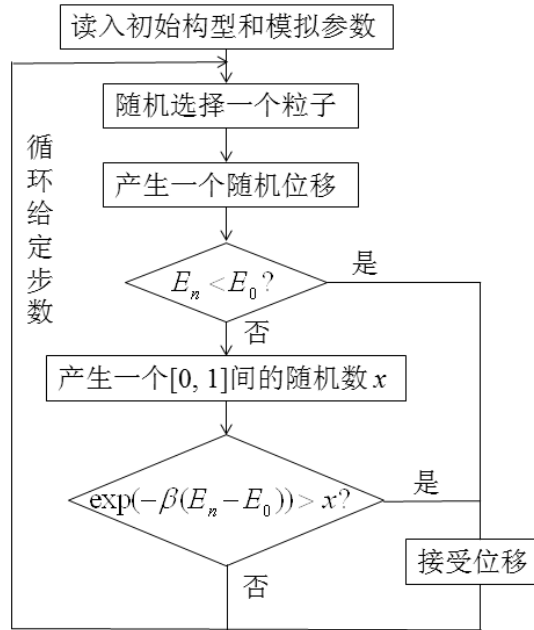
另一可能的选择为 $acc(o \rightarrow n) = \exp\left(\frac{-\beta \Delta E_p}{2}\right)$ ，但 Metropolis 算法的效率更高。

Metropolis 算法的物理意义：总是接受能量更小的状态；当能量变大时，有一定的几率接受。定性地对应于有限温度下系统的微观运动特性。

MC 的主要特征：

- 1) 系综平均而非时间平均，因此有可能模拟大时间跨度的事件；
- 2) 基于平衡分布的理论，因此原则上不能直接应用于非平衡过程；
- 3) 动能项不出现，因此不对动量空间进行采样；
- 4) 不用计算力。

最基本的 MC 算法的流程示意：



一般随机位移的大小选择标准为接受率为 20~50%。

9.2. 其它系综下的 MC 算法

基本的 MC 算法实现的是正则系综。要实现其它系综需要做算法改进。

9.2.1. NVE（微正则系综）

设总能量为固定值 E ，MC 给出的势能为 $E_p(\vec{r}^N)$ ，每一步记录 $E_D = E - E_p(\vec{r}^N)$ ，

1) 每次产生虚拟的随机移动后，计算 $\Delta E_p = E_p(\vec{r}'^N) - E_p(\vec{r}^N)$ 。

2) 如果 $\Delta E_p < 0$ ，接受移动并更新 $E_D = E_D - \Delta E_p$ ；

如果 $\Delta E_p > 0$ ，如果 $E_D > \Delta E_p$ ，接受移动并更新 $E_D = E_D - \Delta E_p$ ；

如果 $E_D < \Delta E_p$ ，拒绝移动。

实际应用中几乎不用 MC 模拟微正则系综。

9.2.2. NPT（等压—等温系综）

因为对应于真实的实验条件， NPT 系综在分子模拟中被广泛使用。MC 算法中实现 NPT 系综的方法是给定 P ，让系统体积 V 变化。

考虑立方体的模拟盒子 $L = V^{\frac{1}{3}}$ ，配分函数

$$Z(N, V, T) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_0^L \cdots \int_0^L \exp(-\beta E(\vec{r}^N)) d\vec{r}^N \quad (9.11)$$

把坐标归一化

$$\bar{s}_i = \frac{\vec{r}_i}{L}, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (9.12)$$

则

$$Z(N, V, T) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int_0^1 \cdots \int_0^1 \exp(-\beta E(\bar{s}^N; L)) d\bar{s}^N \quad (9.13)$$

Helmholtz 自由能

$$\begin{aligned} F(N, V, T) &= -k_B T \ln Z \\ &= -k_B T \ln \left(\frac{V^N}{h^{3N} N!} \right) - k_B T \ln \int d\bar{s}^N \exp(-\beta E(\bar{s}^N; L)) \\ &= F^{\text{id}}(N, V, T) + F^{\text{ex}}(N, V, T) \end{aligned} \quad (9.14)$$

其中 F^{id} 是理想气体项， F^{ex} 是修正项。

把体积为 V 、粒子数为 N 的体系放在一个无限大的理想气体（不失一般性）的热库中，热库的体积 V_0 和粒子数 M 固定。对于给定 V ，整个系统的总配分函数为

$$\begin{aligned} Z(N, M, V, V_0, T) &= Z(M - N, V_0 - V, T) \cdot Z(N, V, T) \\ &= \frac{(V_0 - V)^{M-N}}{h^{3(M-N)} (M - N)!} \int_0^1 d\bar{s}^{M-N} \cdot \exp(-\beta E^{\text{id}}) \cdot \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int_0^1 d\bar{s}^N \cdot \exp(-\beta E(\bar{s}^N; L)) \\ &= \frac{(V_0 - V)^{M-N} V^N}{h^{3M} (M - N)! N!} \int_0^1 d\bar{s}^{M-N} \cdot \exp(-\beta E^{\text{id}}) \cdot \int_0^1 d\bar{s}^N \cdot \exp(-\beta E(\bar{s}^N; L)) \end{aligned} \quad (9.15)$$

自由能

$$F^{\text{tot}} = -k_B T \ln Z(N, M, V, V_0, T) \quad (9.16)$$

系统处于体积 V 的概率为

$$f(V) = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N} \int_0^1 d\bar{s}^{M-N} \exp(-\beta E^{\text{id}}) \int_0^1 d\bar{s}^N \exp(-\beta E(\bar{s}^N; L))}{\int_0^{V_0} dV \cdot V^N (V_0 - V)^{M-N} \int_0^1 d\bar{s}^{M-N} \exp(-\beta E^{\text{id}}) \int_0^1 d\bar{s}^N \exp(-\beta E(\bar{s}^N; L))} \quad (9.17)$$

因为动能项 E_k 与体积积分 $\int dV$ 无关，上下可以消去，又有

$$E_p^{\text{id}} = 0 \Rightarrow \int_0^1 d\bar{s}^{M-N} \exp(-\beta E_p^{\text{id}}) = 1 \quad (9.18)$$

所以

$$f(V) = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N} \int_0^1 d\bar{s}^N \exp(-\beta E_p(\bar{s}^N; L))}{\int_0^{V_0} dV \cdot V^N (V_0 - V)^{M-N} \int_0^1 d\bar{s}^N \exp(-\beta E_p(\bar{s}^N; L))} \quad (9.19)$$

考虑库趋于无穷的情况： $V_0 \rightarrow \infty, M \rightarrow \infty, \frac{M-N}{V_0} \rightarrow \rho, \frac{V}{V_0} \rightarrow 0$ ，则

$$\begin{aligned} (V_0 - V)^{M-N} &= V_0^{M-N} \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{M-N} \\ &\rightarrow V_0^{M-N} \exp\left(-\left(M-N\right)\frac{V}{V_0}\right) \rightarrow V_0^{M-N} \exp(-\rho V) \end{aligned} \quad (9.20)$$

对于理想气体，根据 $PV = Nk_B T$ ， $\beta\rho = \frac{N}{V} = \rho$ ，有

$$\begin{aligned} f(V) &= \frac{V^N V_0^{M-N} \exp(-\beta PV) \int_0^1 d\bar{s}^N \exp(-\beta E_p(\bar{s}^N; L))}{V_0^{M-N} \int_0^{V_0} dV \cdot V^N \exp(-\beta PV) \int_0^1 d\bar{s}^N \exp(-\beta E_p(\bar{s}^N; L))} \\ &= \frac{V^N \exp(-\beta PV) \int_0^1 d\bar{s}^N \exp(-\beta E_p(\bar{s}^N; L))}{\int_0^{V_0} dV \cdot V^N \exp(-\beta PV) \int_0^1 d\bar{s}^N \exp(-\beta E_p(\bar{s}^N; L))} \end{aligned} \quad (9.21)$$

所以系统处在体积为 V 的微观状态 $\bar{s}^N$ 下的几率为

$$\begin{aligned}
f(V; \bar{s}^N) &\propto V^N \exp(-\beta PV) \exp(-\beta E_p(\bar{s}^N; L)) \\
&= \exp(-\beta(E_p(\bar{s}^N; V) + PV - N\beta^{-1} \ln V))
\end{aligned} \tag{9.22}$$

在算法中，作虚拟的随机移动时把 V 作为一个外加于 $\bar{s}^N$ 的变量。如果在某一步 V 被选中，虚拟移动为 $V' = V + \Delta V$ ，则

$$acc(o \rightarrow n) = \min \left(1, \exp \left(-\beta \left(E_p(\bar{s}^N; V') - E_p(\bar{s}^N; V) + P(V' - V) - N\beta^{-1} \ln \left(\frac{V'}{V} \right) \right) \right) \right) \tag{9.23}$$

体积变化引起的势能变化计算很省时，但是每一步都需要重新计算 V_{cut} 。

下面证明维里压强确实对应于宏观的平均压强。

证明： 维里压强 $P_v(V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{NT}$ 。NPT 系综下，

$$G(V) = F(V) + PV = -\frac{1}{\beta} \ln Z(V) \Rightarrow Z(V) = \exp(-\beta(F(V) + PV)) \tag{9.24}$$

配分函数

$$Z \equiv \int dV \exp(-\beta(F(V) + PV)) \tag{9.25}$$

维里压强的平均值

$$\begin{aligned}
\langle P_v \rangle &= -\frac{\beta P}{Z} \int dV \left[\frac{\partial F(V)}{\partial V} \right] \exp(-\beta(F(V) + PV)) \\
&= \frac{\beta P}{Z} \int dV \beta^{-1} \left[\frac{\partial \exp(-\beta F(V))}{\partial V} \right] \exp(-\beta PV)
\end{aligned} \tag{9.26}$$

上式分部积分后得到

$$\langle P_v \rangle = \frac{1}{Z} \int dV \cdot P \exp(-\beta(F(V) + PV)) = P \tag{9.27}$$

9.2.3. 巨正则系综

系统加上理想气体的热和粒子库的大体系的配分函数为

$$Z(N, M, V, V_0, T) = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N}}{h^{3M} N! (M-N)!} \int_0^1 d\bar{s}^{M-N} \int_0^1 d\bar{s}^N \exp(-\beta E_p(\bar{s}^N)) \quad (9.28)$$

对 N 求和后的配分函数

$$Z(M, V, V_0, T) = \sum_{N=0}^M \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N}}{h^{3M} N! (M-N)!} \int_0^1 d\bar{s}^{M-N} \int_0^1 d\bar{s}^N \exp(-\beta E_p(\bar{s}^N)) \quad (9.29)$$

令 $V' \equiv V_0 - V$ ，则

$$f(\bar{s}^M; N) = \frac{V^N V'^{M-N}}{Z(M, V, V', T) h^{3M} N! (M-N)!} \exp(-\beta E_p(\bar{s}^N)) \quad (9.30)$$

理想气体的化学势

$$\mu = k_B T \ln \Lambda^3 \rho \quad (9.31)$$

其中 $\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$ ， h 为普朗克常数， m 为理想气体粒子的质量。当热库趋于无穷大时，

$V' \rightarrow \infty, M \rightarrow \infty, \frac{M}{V'} \rightarrow \rho, \frac{M}{N} \rightarrow \infty$ ，配分函数为

$$Z(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp(\beta \mu N) V^N}{\Lambda^{3N} N!} \int_0^1 d\bar{s}^N \exp(-\beta E_p(\bar{s}^N)) \quad (9.32)$$

对应的几率密度

$$f_{\mu VT}(\bar{s}^N; N) \propto \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \exp(\beta \mu N) V^N \exp(-\beta E_p(\bar{s}^N)) \quad (9.33)$$

为了满足细致平衡条件，有

$$P(N \rightarrow N+1) = P(N+1 \rightarrow N) \quad (9.34)$$

而

$$P(N \rightarrow N+1) = f(N) \cdot \alpha(N \rightarrow N+1) \cdot acc(N \rightarrow N+1) \quad (9.35)$$

令 $\alpha(N \rightarrow N+1) = \alpha(N+1 \rightarrow N)$ ，即 Markov 链为对称，则

$$\begin{aligned}
\frac{acc(N \rightarrow N+1)}{acc(N+1 \rightarrow N)} &= \frac{f(N+1)}{f(N)} \\
&= \frac{\Lambda^{3N} N!}{\Lambda^{3(N+1)} (N+1)!} \frac{\exp(-\beta E_p(\bar{s}^{N+1})) \exp(\beta \mu (N+1)) V^{N+1}}{\exp(-\beta E_p(\bar{s}^N)) \exp(\beta \mu N) V^N} \\
&= \frac{\exp(\beta \mu) V}{\Lambda^3 (N+1)} \exp(-\beta (E_p(\bar{s}^{N+1}) - E_p(\bar{s}^N)))
\end{aligned} \tag{9.36}$$

因此 MC 可分为如下两个步骤：

- 1) 移动粒子： $acc(s \rightarrow s') = \min\left(1, \exp(-\beta (E_p(\bar{s}'^N) - E_p(\bar{s}^N)))\right)$ 。
- 2) 插入或删除粒子：

$$\text{插入： } acc(N \rightarrow N+1) = \min\left(1, \frac{V}{\Lambda^3 (N+1)} \exp(\beta (\mu - E_p(N+1) + E_p(N)))\right),$$

$$\text{删除： } acc(N \rightarrow N-1) = \min\left(1, \frac{\Lambda^3 N}{V} \exp(-\beta (\mu + E_p(N-1) - E_p(N)))\right)。$$