

5. モンテカルロシミュレーション

5-1. カノニカルアンサンブル

~~同種~~ 同種

質量 m の N 個の古典粒子からなる系を考える。

$$H(r_1, r_2, \dots, r_N; p_1, p_2, \dots, p_N) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (1)$$

N, V, T 一定のカノニカルアンサンブルにおいて、
エネルギー H のミクロ状態を体積要素

$$dr_1, dr_2, \dots, dr_N, dp_1, dp_2, \dots, dp_N \equiv dr^N dp^N$$

に見出す確率は

$$\propto \exp(-\beta H) dr^N dp^N$$

$$\beta = (k_B T)^{-1}$$

(2)

粒子の位置座標だけに依存する物理量 A を考えよ。
($A \in U, P, \vec{s}, \dots$)

$$\langle A \rangle_{NVT} = \frac{1}{\sum_N N! h^{3N}} \int dp^N \int dr^N A(r^N) \exp(-\beta H) \quad (3)$$

$$= \frac{1}{Q_N} \int dr^N A(r^N) \exp(-\beta U(r^N)) \quad (4)$$

$$\sum_N \equiv \frac{1}{N! h^{3N}} \int dp^N \int dr^N \exp(-\beta H) \quad (5)$$

$$= \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} \frac{1}{N!} Q_N \quad (6)$$

$$Q_N \equiv \int_V dr^N \exp(-\beta U) \quad (7)$$

④式をいかにして、コンピュータで評価するか？

→ モンテカルロ法 (乱数を用いた積分)

5-2. メトロポリスの方法

5-2-1. 粗いサンプリング

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{r}^N A(\mathbf{r}^N) \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N))}{\int d\mathbf{r}^N \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N))} \quad (8)$$

⑧式の定義通りに、 V^N の位相空間の中で、 $\mathbf{r}^N = r_1, r_2, \dots, r_N$ をランダムに「一様な確率」でサンプリングして、 $\sum A(\mathbf{r}^N)$ の値に重み $\exp(-\beta U(\mathbf{r}^N))$ をかけ、平均をとる。

→ 多粒子系の場合、このやり方は「ほとんどのサンプリングで」粒子の衝突や相互作用が発生 $\Rightarrow \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N)) \approx 0$ 、効率が悪い。

5-2-2. Importance サンプリング (重み付きサンプリング)

$$\langle A \rangle_{MVT} = \frac{\int^D d\mathbf{r}^N D(\mathbf{r}^N)^{-1} A(\mathbf{r}^N) \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N))}{\int^D d\mathbf{r}^N D(\mathbf{r}^N)^{-1} \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N))} \quad (9)$$

$\int^D d\mathbf{r}^N$ は、一様ではなく、サンプリング密度 $D(\mathbf{r}^N)$ で、位相空間をサンプリングする操作をする

$$\therefore \int^D d\mathbf{r}^N D(\mathbf{r}^N)^{-1} = \int d\mathbf{r}^N \quad (10)$$

効率のよいサンプリング密度のとり方として

(11)

$$D(\mathbf{r}^N) \propto \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N)) \leftarrow \begin{matrix} U \text{ の小さな所を} \\ \text{重点的にサン} \\ \text{プリングする。} \end{matrix}$$

とする ~~サンプリング密度を~~ の場合,

$$\langle A \rangle_{NVT} = \frac{\int^D d\mathbf{r}^N A(\mathbf{r}^N)}{\int^D d\mathbf{r}^N} \quad (12)$$

となり、 $\int^D d\mathbf{r}^N$ のサンプリングの $A(\mathbf{r}^N)$ の値に重み
をかけない。平均すればよい。

→ 出現するサンプリングが「同じ重みで」平均の計算に
等する ⇒ 効率がよい。

5-2-3. Metropolis の方法

$D(\mathbf{r}^N) \propto \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N))$ を実現する
マルコフ連鎖の法。(最もよく使われる)

($\mathbf{r}^N \rightarrow \mathbf{r}_i$ ($i=1, 2, \dots, m$) は、位相空間における ~~状態~~
を表す。) 状態
離散的な

- ・ 任意の2つの状態 $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$ が互いに到達可能。
- ・ 平均再帰時間が ∞ でなく、周期的でもよい。

⇒ エルゴード状態

$$w_k = \sum_i w_i P_{ik} \quad (13)$$

w_k : 状態密度, P_{ik} : 遷移確率 $i \rightarrow k$.

U_k とし、⑩の $D(r^N)$ を λ とすると、 $U_k \equiv U(r_k)$

$$\begin{aligned} \exp(-\beta U_k) &= \sum_i \exp(-\beta U_i) P_{ik} \\ &= \exp(-\beta U_k) P_{kk} + \sum_{i \neq k} \exp(-\beta U_i) P_{ik} \quad (14) \end{aligned}$$

左辺に、 $1 = \sum_i P_{ki} = P_{kk} + \sum_{i \neq k} P_{ki}$ とおくと、

$$\sum_{i \neq k} \exp(-\beta U_k) P_{ki} = \sum_{i \neq k} \exp(-\beta U_i) P_{ik} \quad (15)$$

平衡状態では、詳細釣り合いの原理が成り立つ。すなわち、

$$\exp(-\beta U_k) P_{ki} = \exp(-\beta U_i) P_{ik}$$

$$\therefore \frac{P_{ik}}{P_{ki}} = \frac{\exp(-\beta U_k)}{\exp(-\beta U_i)} = \exp(-\Delta_{ik}) \quad (16)$$

$$\Delta_{ik} \equiv \beta [U_k - U_i] \quad (17)$$

○ 実際の PIR のリス。 (N 粒子系)

→ 1) N 個の粒子から 1 個をランダムに選ぶ。 (番号 = α)

↓ 状態 i 状態 k

2) 粒子 α を、 $r_\alpha \rightarrow r_\alpha + \Delta r_\alpha$ と移動する。

$$\Delta r_\alpha = (\Delta x_\alpha, \Delta y_\alpha, \Delta z_\alpha)$$

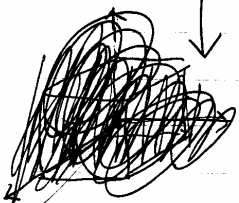
$$\Delta x_\alpha = \delta (1 - 2\xi_x)$$

$$\Delta y_\alpha = \delta (1 - 2\xi_y)$$

$$\Delta z_\alpha = \delta (1 - 2\xi_z)$$

δ : 小さな数

$\xi_{x,y,z}$: 一様乱数 [0~1]



3). 粒子の移動前後の Δ_{ik} を計算する.

~~状態~~

• $\Delta_{ik} \leq 0 \rightarrow$ 状態 k を採用する。 = 確率 1.

• $\Delta_{ik} > 0 \rightarrow$ 確率 $\exp(-\Delta_{ik})$
で状態 k を採用する。(採用しない
場合は、 i のまま.)

1) へ戻る.

このサマリーは、 $i \rightarrow k$ の遷移確率は、

A. 遷移先を選ぶ確率 $P'_{ik} = P'_{ki}$

B. 遷移するかどうかの確率 ~~確率~~

$$P''_{ik} = \min [1, \exp(-\Delta_{ik})]$$

$$P''_{ki} = \min [1, \exp(-\Delta_{ki})]$$

の積である。

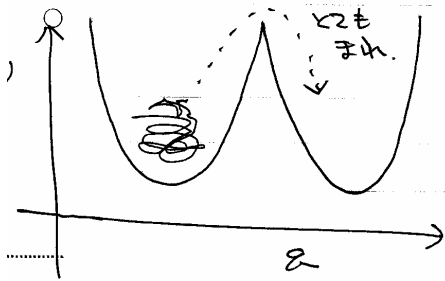
$$\therefore \frac{P_{ik}}{P_{ki}} = \frac{P'_{ik} P''_{ki}}{P'_{ki} P''_{ik}} = \exp(-\Delta_{ik}) \quad \textcircled{8}$$

————— #

5-2-4. マルチカニカル サンプルング

Importance サンプルング ($D(q) \propto \exp(-\beta U(q))$)
は、エルゴード性が強い場合は、効率がよいか、
弱い場合 (例えば、位相空間の2つの領域が、高い
ポテンシャルエネルギーのバリアで隔てられている様な
時) は、効率が悪くなる。

→ Why? バリア部分をほとんどサンプルング
しないので、おのまの領域から
抜け出すのに時間がかかる。



粗いサンプルング $D(q) = \text{const.}$

Importance サンプルング $D(q) \propto \exp(-\beta U(q))$

○ の中間的な、サンプルングとしてやるのはよい。

$$D'(q) \propto \exp(J(U(q))) \quad (19)$$

$$\langle A \rangle_{MVT} = \frac{\int_{D'} dq A(q) \exp(-\beta U) \exp(J)}{\int_{D'} dq \exp(-\beta U) \exp(J)} \quad \text{"a known function of } U \text{"} \quad (20)$$

⇔ $J(U) \approx S(U)$ とすると

$$\exp(J) \approx \exp(S) = \underbrace{n(U)} \quad (21)$$

ポテンシャルエネルギー U に
よける状態密度。

つまり, $\int P' d\mathcal{E} \approx \int n(U) dU$

すなわちエネルギー状態が等しくサンプリングされる。

→ エネルギーのバリエーションを越えられる。

詳細釣り合い

$$\frac{P_{ik}}{P_{ki}} = \exp[-\Delta] \quad (2)$$

$$\Delta \equiv J_i - J_k \quad (3)$$

実際のマルコフ連鎖は、Importance サンプリングと同じ。ただし、 $\Delta \equiv J_i - J_k$ を用いる。

——— #

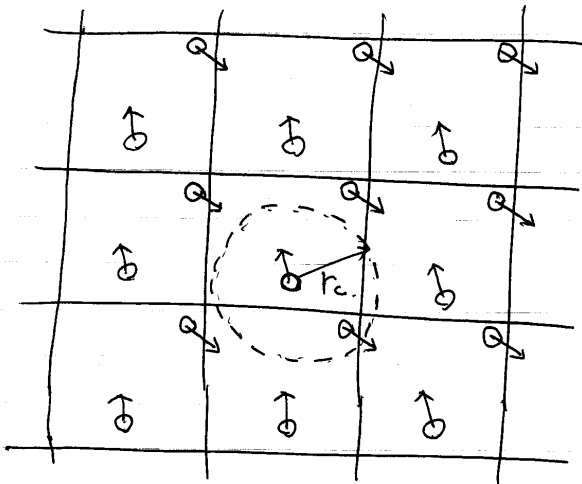
応用例: スピングラス, ガラス, タンク質 etc...

液体の

5-3. 内部エネルギーと状態方程式.

5-3-1. 周期境界条件.

少数 (100 ~ 10000) の粒子で液体などのバルクな性質をシミュレートする際に必須.



$$U(r_1, r_2, \dots, r_N) = \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \phi(r_{ij})}_{\text{同じセル}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum' \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \phi(r_{ij\mu})}_{\text{異なるセル}} \quad (24)$$

(実際の計算では、 \sum' は、とりのみセルのみ取り入れる。
 また、 $r_{ij}, r_{ij\mu} > r_c$ には $\phi = 0$ とする。
 (7-2-2カを除く)

④式の U を ③式の A に代入すれば、 $\langle U \rangle$ が求まる。

~~運動エネルギー~~ 運動エネルギーの平均 $\frac{3}{2}Nk_B T$ を加えると。

$$\langle H \rangle = \frac{3}{2}Nk_B T + \langle U \rangle \quad \Rightarrow \text{内部エネルギー}$$

○ 5-3-2. エンピル定理.

粒子の座標と運動量の関数である力学量 F と時間の関数とを。

$$F(r^N(t), p^N(t)) \equiv F(t)$$

と書くと、 $F(t)$ の長時間平均は、

$$\langle F(t) \rangle_t = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau F(t) dt \quad (25)$$

○ 体積 V の閉容器内で運動する質量 m の N 個の粒子系を考える。粒子 i の運動方程式は、

$$m \frac{d^2 r_i}{dt^2} = F_i + W_i \quad (26)$$

$\underbrace{\quad}_{\text{他の粒子からの力}} \quad \underbrace{\quad}_{\text{壁からの力}}$

両辺と r_i との内積をとり、長時間平均を取ると、

左辺) $\frac{m}{\tau} \int_0^\tau r_i \cdot \frac{d^2 r_i}{dt^2} dt = \frac{m}{\tau} \left[r_i \cdot \frac{dr_i}{dt} \right]_0^\tau - \frac{m}{\tau} \int_0^\tau \frac{dr_i}{dt} \cdot \frac{dr_i}{dt} dt \quad (27)$

$\tau \rightarrow \infty$ で 0.

右辺)

$$\frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \mathbf{r}_i \cdot (\mathbf{F}_i + \mathbf{W}_i) dt. \quad (28)$$

$$\therefore - \left\langle m \left(\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \right)^2 \right\rangle_t = \left\langle \mathbf{r}_i \cdot (\mathbf{F}_i + \mathbf{W}_i) \right\rangle_t \quad (29)$$

$\langle \dots \rangle_t$
○
= $\langle \dots \rangle$
を用いた.

$$-2 \left\langle \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{m}{2} \left(\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \right)^2}_{\rightarrow \frac{3}{2} N k_B T} \right\rangle_t = \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot (\mathbf{F}_i + \mathbf{W}_i) \right\rangle_t \quad (30)$$

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{W}_i \right\rangle = -3Nk_B T - \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right\rangle \quad (31)$$

— \mathbf{W}_i は、内壁が粒子 i から受ける力である。すなわちこの粒子から受けるこの力の平均を壁の単位面積当りに直したものは、圧力 P を与える。

つまり、内壁上に位置ベクトル \mathbf{r} の面積要素 dS をとり、その外向き法線ベクトルを \mathbf{n} とすれば、 dS が受ける平均の力は、 $P \mathbf{n} dS$ である。これと \mathbf{r} との内積を、内壁全体にわたって積分すると

$$\left\langle \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{W}_i \right\rangle = - \int P \mathbf{n} \cdot \mathbf{r} dS \quad (32)$$

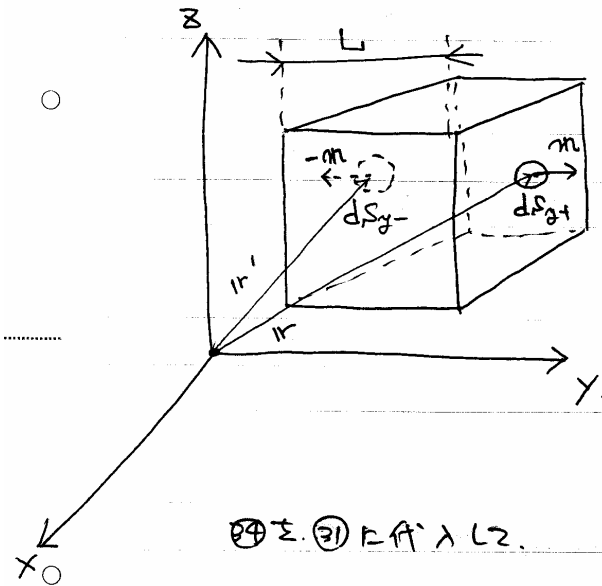
簡単のために容器は、 x, y, z 軸に平行な稜線を持つ一辺 L の立方体とする。 y 軸に垂直な、2つの面についてこの面積分は、 dS_{y+} の位置ベクトル \mathbf{r} 、 dS_{y-} を \mathbf{r}' とし

$$\begin{aligned} & - \int P \mathbf{n} \cdot \mathbf{r} dS_{y+} - \int P(-\mathbf{n}) \cdot \mathbf{r}' dS_{y-} \\ & = -P \int \mathbf{n} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}') dS_{y+} \\ & = -PL \int dS_{y+} = -PV \end{aligned} \quad (33)$$

同様に、 x, z についても $-PV$ を得る

$$\therefore \left\langle \sum_i r_i \cdot W_i \right\rangle = - \int P_m \cdot r \, dS = -3PV \quad (34)$$

(立方体ではなく、一般的な場合を証明するには、
ガウスの定理を用いて、面積分を体積積分
に変換する)



(34) と (31) に代入して

$$PV = Nk_B T + \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N r_i \cdot F_i \right\rangle \quad (35)$$

粒子間の力が対称で $\phi(r_{ij})$ で表される場合、

$$\left\langle \sum_{i=1}^N r_i \cdot F_i \right\rangle = - \left\langle \sum_{i=1}^N r_i \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial r_i} \right\rangle$$

$$= - \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N r_i \cdot \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial r_i} \right\rangle$$

$$r_{ij} \equiv |r_i - r_j|$$

$$= - \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N (r_i - r_j) \cdot \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial r_i} \right\rangle$$

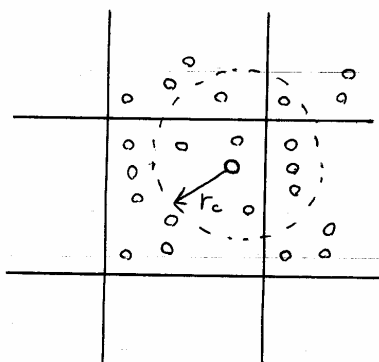
$$= - \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N (r_i - r_j) \cdot \frac{\partial r_{ij}}{\partial r_i} \frac{d\phi(r_{ij})}{dr_{ij}} \right\rangle$$

$$(r_i - r_j) \cdot \frac{\partial r_{ij}}{\partial r_i} = r_{ij} \quad (*)$$

$$= - \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij} \frac{d\phi(r_{ij})}{dr_{ij}} \right\rangle \quad (36)$$

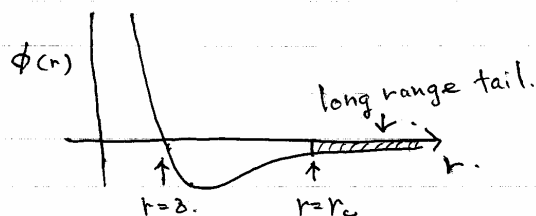
$$\therefore PV = Nk_B T - \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij} \frac{d\phi(r_{ij})}{dr_{ij}} \right\rangle \quad (37)$$

5-3-3 相互作用のカットオフと長距離補正.



Lennard-Jones model.

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$



$$U = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \phi(r_{ij})$$

$$= \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \Big|_{r_{ij} \leq r_c} \phi(r_{ij}) + U_{LRC}$$

$$pV = Nk_B T - \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij} \frac{d\phi(r_{ij})}{dr_{ij}}$$

$$= Nk_B T - \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \Big|_{r_{ij} \leq r_c} r_{ij} \frac{d\phi(r_{ij})}{dr_{ij}} + (pV)_{LRC}$$

$$U_{LRC} \approx N \int_{r_c}^{\infty} 2\pi r^2 dr \rho \phi(r)$$

$$(pV)_{LRC} \approx -\frac{1}{3} N \int_{r_c}^{\infty} 2\pi r^2 dr \rho r \frac{d\phi(r)}{dr}$$

Lennard - Jones model 2nd H.

$$U_{LRC}^* = \frac{8}{9} \pi N \rho^* r_c^{*-9} - \frac{8}{3} \pi N \rho^* r_c^{*-3}$$

$$P_{LRC}^* = \frac{32}{9} \pi \rho^{*2} r_c^{*-9} - \frac{16}{3} \pi \rho^{*2} r_c^{*-3}$$

$$\rho^* \equiv \frac{N}{V} \delta^3, \quad r_c^* \equiv \frac{r_c}{\delta}$$

$$U_{LRC}^* \equiv U_{LRC} / \epsilon \quad P_{LRC}^* \equiv P_{LRC} \delta^3 / \epsilon$$