

计算物理

Ver. 4

(0302 试用讲义)

丁泽军 编著

中国科技大学
物理系

目录	i
概论	0-1
0.1 计算物理学概貌	0-1
0.1.1 计算物理学的意义	0-1
0.1.2 计算物理的形成历史	0-2
0.1.3 计算物理方法与作用	0-3
0.1.4 计算物理方法与尺度	0-5
0.1.5 计算技术的发展	0-6
0.1.6 科学计算和战略计算	0-7
0.2 学习方法	0-9
0.3 课程主要参考书目	0-10
参考文献	0-11
第一章 Monte Carlo 方法基础	1-1
§1.1 随机数产生器	1-1
1.1.1 均匀随机数产生器	1-1
1.1.1.1 伪随机数的要求	1-1
1.1.1.2 Lehmer 线性同余法	1-2
1.1.1.3 16807 产生器	1-3
1.1.1.4 种子值	1-4
1.1.1.5 Tausworthe 位移计数器法	1-4
1.1.1.6 Fibonacci 延迟产生器	1-5
1.1.1.7 Marsaglia 产生器	1-5
1.1.2 伪随机数的统计检验	1-6
1.1.2.1 独立性与相关系数	1-6
1.1.2.2 均匀性检验 - 频率检验	1-6
1.1.2.3 独立性检验 - 多维频率检验	1-8
参考文献	1-8
§1.2 由已知分布的随机抽样	1-9
1.2.1 直接抽样法	1-9
1.2.1.1 离散型变量分布	1-9
1.2.1.2 连续型变量分布	1-9
1.2.2 变换抽样法	1-11
1.2.2.1 一般方法	1-11
1.2.2.2 Box-Muller 法	1-12
1.2.2.3 球面上的均匀分布	1-12
1.2.3 舍选抽样法	1-13
1.2.3.2 简单分布	1-14
1.2.3.3 乘分布	1-16

参考文献	1-16
§1.3 定积分的计算	1-17
1.3.1 简单抽样	1-17
1.3.1.1 掷石法.....	1-17
1.3.1.2 平均值法.....	1-17
1.3.1.3 中心极限定理与误差.....	1-18
1.3.1.4 多重定积分.....	1-19
1.3.1.5 提取法.....	1-20
1.3.1.6 奇异积分.....	1-20
1.3.2 重要抽样	1-20
1.3.2.1 重要抽样方法.....	1-20
1.3.2.2 权重 Monte Carlo 积分.....	1-21
参考文献	1-22
§1.4 随机行走与生长问题	1-23
1.4.1 随机行走	1-23
1.4.1.1 Brown 运动.....	1-23
1.4.1.2 一维 RW 模型.....	1-25
1.4.1.3 标度指数.....	1-26
1.4.1.4 扩散的物理.....	1-26
1.4.1.5 熵.....	1-28
1.4.1.6 RW 模型的变形.....	1-29
1.4.2 自规避随机行走	1-30
1.4.2.1 SAW 模型.....	1-30
1.4.2.2 指数的计算.....	1-31
1.4.3 高分子结构	1-32
1.4.3.1 高分子链.....	1-32
1.4.3.2 径向分布函数.....	1-33
1.4.3.3 Flory-Fisher 平均场理论.....	1-34
1.4.3.4 边缘维数.....	1-35
1.4.3.5 有机玻璃.....	1-36
1.4.3.6 高分子链的模拟.....	1-37
1.4.4 非平衡生长	1-38
1.4.4.1 生长模型的概念.....	1-38
1.4.4.2 Eden 模型.....	1-40
1.4.4.3 弹道聚集模型.....	1-40
1.4.4.4 扩散受限聚集模型.....	1-42
1.4.4.5 Laplace 生长.....	1-44
1.4.4.6 其它生长模型.....	1-46

1.4.4.7 介电击穿模型	1-49
参考文献	1-50
§1.5 粒子输运问题	1-52
1.5.1 电子	1-52
1.5.1.1 应用领域	1-52
1.5.1.2 弹性散射模型	1-53
1.5.1.3 Bethe 阻止本领	1-56
1.5.1.4 内壳层电离	1-57
1.5.1.5 等离子体激元	1-58
1.5.1.6 介电函数模型	1-59
1.5.1.7 Monte Carlo 模型和步骤	1-62
1.5.1.8 背散射电子	1-65
1.5.2 中子和光子	1-xx
1.5.3 原子和离子	1-xx
参考文献	1-67
§1.6 逾渗问题	1-68
1.6.1 逾渗模型	1-68
1.6.1.1 何谓逾渗	1-68
1.6.1.2 逾渗的类型	1-69
1.6.1.3 逾渗阈值	1-70
1.6.2 逾渗与相变	1-73
1.6.2.1 逾渗集团的物理描述	1-73
1.6.2.2 集团的标识	1-74
1.6.2.3 相变和临界行为	1-75
1.6.2.4 有限尺度标度法	1-76
1.6.2.5 临界指数的普适性	1-77
1.6.2.6 标度律	1-78
1.6.2.7 边缘维数	1-79
1.6.2.8 逾渗模型的应用	1-80
1.6.3 数值重整化	1-81
1.6.3.1 重整化群概念	1-81
1.6.3.2 标度变换方法	1-82
1.6.3.3 临界指数的计算	1-84
1.6.3.4 Monte Carlo 重整化群方法	1-85
1.6.3.5 座一键逾渗的重整化群	1-87
1.6.3.6 不动点	1-89
参考文献	1-90
第二章 重要抽样的 Monte Carlo 模拟	2-1

§2.1 统计力学基础	2-1
2.1.1 相空间理论	2-1
2.1.1.1 相空间.....	2-1
2.1.1.2 统计系综.....	2-2
2.1.1.3 Liouville 定理.....	2-3
2.1.2 系综理论	2-5
2.1.2.1 微正则系综.....	2-5
2.1.2.2 正则系综.....	2-7
2.1.2.3 等温等压系综.....	2-9
2.1.2.4 巨正则系综.....	2-10
参考文献.....	2-12
§2.2 Monte Carlo 模拟与重要抽样	2-13
2.2.1 随机过程	2-13
2.2.1.1 条件概率.....	2-13
2.2.1.2 Markov 链.....	2-14
2.2.1.3 主方程.....	2-15
2.2.1.4 Markov 过程的物理应用.....	2-16
2.2.2 Metropolis 方法	2-17
2.2.2.1 抽样规则.....	2-17
2.2.2.2 证明.....	2-19
2.2.3 不同系综的 Monte Carlo 方法	2-20
2.2.3.1 正则系综.....	2-20
2.2.3.2 微正则系综.....	2-21
2.2.3.3 等温等压系综.....	2-22
2.2.3.4 巨正则系综.....	2-23
参考文献.....	2-24
§2.3 正则系综的统计力学模型	2-25
2.3.1 Ising 模型	2-25
2.3.1.1 自旋与磁性.....	2-25
2.3.1.2 统计力学分布.....	2-27
2.3.1.3 一维 Ising 解.....	2-28
2.3.1.4 Weiss 平均场理论.....	2-29
2.3.1.5 二维 Onsager 解.....	2-32
2.3.1.6 一维模拟: 热平衡.....	2-33
2.3.1.7 二维模拟: 二级相变.....	2-34
2.3.1.8 二维模拟: 一级相变.....	2-38
2.3.2 相关模型与模拟方法	2-41
2.3.2.1 XY 模型.....	2-41

2.3.2.2	Heisenberg 模型	2-42
2.3.2.3	q 态 Potts 模型	2-43
2.3.2.4	时钟模型	2-44
2.3.2.5	Ising 自旋玻璃	2-45
2.3.2.6	模拟退火法	2-46
2.3.2.7	临界慢化	2-48
2.3.2.8	Swendsen-Wang 加速重要抽样法	2-48
2.3.3	蛋白质折叠问题	2-49
2.3.3.1	蛋白质结构	2-49
2.3.3.2	构象的能量	2-51
2.3.3.3	模拟步骤	2-52
2.3.3.4	趋于热平衡	2-53
2.3.4	经典液体	2-56
2.3.4.1	势能函数	2-56
2.3.4.2	对关联函数	2-57
2.3.4.3	硬球体系	2-58
2.3.4.4	Lennard-Jones 流体	2-60
2.3.4.5	Verlet 列表	2-60
	参考文献	2-63
§2.4	量子 Monte Carlo 方法	2-64
2.4.1	路径积分	2-64
2.4.1.1	量子力学回顾	2-64
2.4.1.2	传播子	2-65
2.4.1.3	路径积分	2-67
2.4.1.4	Monte Carlo 路径积分	2-69
2.4.1.4	一维谐振子	2-70
2.4.2	变分法	2-73
2.4.2.1	变分原理	2-73
2.4.2.2	单粒子的模拟步骤	2-74
2.4.2.3	单粒子: 一维和二维	2-75
2.4.2.4	H_2 分子	2-77
2.4.3	扩散 Monte Carlo 法	2-xx
	参考文献	2-xx
第三章	有限差分法	3-1
§3.1	线性微分方程	3-1
3.1.1	微分方程的分类	3-1
3.1.1.1	偏微分方程的类型	3-1
3.1.1.2	初始值和边界值	3-1

3.1.2	初始值问题	3-2
3.1.2.1	有限差分	3-2
3.1.2.2	Euler 法	3-3
3.1.2.3	多步法	3-4
3.1.2.4	蛙跳法	3-4
3.1.2.5	预报-校正法	3-4
3.1.2.6	Crank-Nicholson 法	3-5
3.1.2.7	Runge-Kutta 法	3-5
3.1.2.8	Verlet 法	3-5
3.1.2.9	Numerov 法	3-5
3.1.3	Schrodinger 方程	3-7
3.1.3.1	量子力学的差分方程	3-7
3.1.3.2	Crank-Nicholson 法	3-9
3.1.3.3	波包的运动	3-10
3.1.4	边界值问题	3-12
3.1.4.1	打靶法	3-12
3.1.4.2	本征值与本征态	3-14
3.1.4.3	特殊的量子阱	3-15
3.1.4.4	匹配法	3-16
3.1.4.5	双量子阱	3-17
	参考文献	3-19
§3.2	非线性微分方程	3-xx
	参考文献	3-xx
第四章 分子动力学方法		4-1
§4.1	分子动力学方法	4-1
4.1.1	基本概念	4-1
4.1.1.1	分子动力学	4-1
4.1.1.1	MC与MD的差异	4-2
4.1.2	硬球的碰撞	4-3
4.1.2.1	碰撞的运动学	4-3
4.1.2.2	碰撞时间	4-4
4.1.2.3	模拟步骤	4-5
4.1.2.4	初始条件	4-6
4.1.2.5	趋于平衡	4-7
4.1.2.6	状态方程	4-9
4.1.3	微正则系综的分子动力学	4-10
4.1.3.1	运动方程	4-10
4.1.3.2	截断势	4-11

4.1.3.3	最小映像判据与元胞列表法	4-12
4.1.3.4	周期性边界条件下的 Verlet 列表法	4-13
4.1.3.5	模拟步骤	4-14
4.1.3.6	平衡态判定	4-15
4.1.4	运动方程积分算法	4-16
4.1.4.1	Verlet 型算法	4-16
4.1.4.2	Gear 预报 - 校正法	4-18
4.1.4.3	算法的优劣判据	4-18
4.1.4.4	算法的时间可逆性	4-19
4.1.4.5	Verlet 算法的 Liouville 公式	4-20
4.1.5	碰撞轨迹的失稳性	4-21
4.1.5.1	Lyapunov 失稳性	4-21
4.1.5.2	碰撞失稳性简例	4-22
4.1.6	原子间相互作用势模型	4-24
4.1.6.1	Born-Oppenheimer 近似	4-24
4.1.6.2	两体势与多体势模型	4-25
4.1.6.3	金属的多体势	4-26
4.1.6.4	半导体的多体势	4-27
4.1.7	长程相互作用	4-xx
4.1.7.1	Ewald 加和	4-xx
4.1.8	不同系综的分子动力学方法	4-xx
4.1.8.1	恒温系综	4-xx
4.1.8.2	恒压系综	4-xx
	参考文献	4-xx
§4.2	平衡态与动力学性质	4-xx
4.2.1	动力学系统	4-xx
4.2.1.1	动力学系统分类	4-xx
4.2.2	关联函数	4-xx
	参考文献	4-xx
	第五章 非传统方法	5-xx

概论

0.1 计算物理学概貌

0.1.1 计算物理学的意义

计算物理学是随着计算机技术的飞跃进步而不断发展的一门学科，在借助各种数值计算方法的基础上，结合了实验物理和理论物理学的成果，开拓了人类认识自然界的新方法。传统的观念认为，理论是理论物理学家的

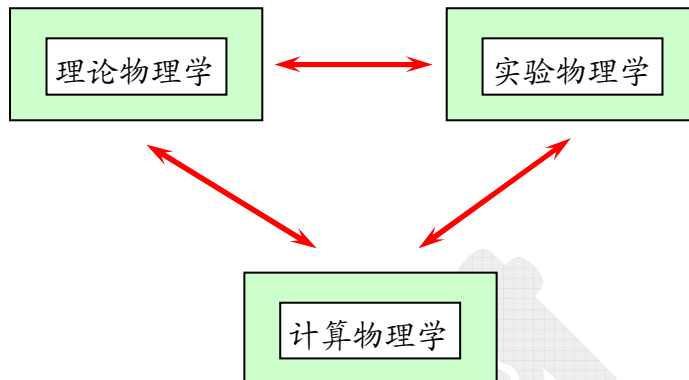


图 0.1.1-1 现代物理学三大类别之间的关系。

而实验是实验物理学家的，两者之间不见得有必然的联系，但现代的计算机实验已经在理论和实验之间建立了很好的桥梁。一个理论是否正确可以通过计算机模拟并于实验结果进行定量的比较加以验证，而实验中的物理过程也可通过模拟加以理解。当今，计算物理学在自然科学研究中的巨大威力的发挥使得人们不再单纯地认为它仅是理论物理学家的一个辅助工具，更广泛意义上，实验物理学、理论物理学和计算物理学已经步入一个三强鼎立的“三国时代”，它们以不同的研究方式来逼近自然规律（图 0.1.1-1）。

计算机数值模拟可以作为探索自然规律的一个很好的工具，其理由是，纯理论不能完全描述自然可能产生的复杂现象，很多现象不是那么容易地通过理论方程加以预见。说明这个观点的一个最好的例子是，20 世纪 50 年代初，统计物理学中的一个热点问题是，一个仅有强短程排斥力而无任何相互吸引力的球形粒子体系能否形成晶体。计算机模拟确认了这种体系有一阶凝固相变，但在当时人们难于置信，在 1957 年一次由 15 名杰出科学家参加的讨论会上，对于形成晶体的可能性，有一半人投票表示不相信。其后的研究工作表明，强排斥力的确决定了简单液体的结构性质，而吸引力只具有次要的作用。另外一个著名的例子是粒子穿过固体时的通道效应就是通过计算机模拟而偶然发现的，当时，在进行模拟入射到晶体中的离子时，一次突然计算似乎陷入了循环无终止地持续了下去，消耗了研究人员的大量计算费用。之后，在仔细研究了过程后，发现此时离子运动方向恰与晶面几乎一致，离子可以在晶面形成的壁之间反复进行小角碰撞，只消耗很少的能量。

因此，计算模拟不仅仅是一个数学工具。作为工具，我们至少知道结果应该如何，哪怕不了解具体过程。但是，在做计算模拟研究工作时，研究者经常偏离他们原来的目标，这是因为计算产生了新的发现，该发现不是研究者预先所能料到的。有时人们会说，“对啊，当然应该如此，我怎么没有事先想到呢？”事实

上是,如果你不做模拟的话,可能永远也想不到。这种从模拟中得到新的发现正是许多研究人员的乐趣所在。

相反的例子是,在计算物理学刚形成的早期时,由于许多人还认识不到计算机的威力,对于计算机的应用抱有各种观点。在1957年一次关于金属化学与物理的研讨会上,对于计算机能否用于追踪辐射损伤的级联效应过程出现了争议。其时 Metropolis 和 Ulam 等人已经进行了中子输运过程的计算机模拟,但一些人仍认为是不可能的,另外一些人认为不必要,还有人认为手工可以作得更好。于是该人被命去证实其观点,但他在数星期的尝试后最终还是放弃了。现今,各种粒子在材料中的输运过程已经成为计算机模拟的一种经典研究领域。

0.1.2 计算物理的形成历史

据查证,“计算物理”一词首次正式出现是美国在1963年开始出版的《计算物理方法》丛书。1959年5月美国总统发布命令,可以揭开曼哈顿计划的内幕,部分内容可以解密。故以《计算物理方法》丛书的名义陆续编辑出版。这套丛书从1963年到1977年共出版17卷,内容涉及到统计物理、量子力学、流体力学、粒子物理、核物理、天体物理、固体物理、等离子体物理、原子与分子散射、地表波、地球物理、射电天文、受控热核反应和大气环流等方面的物理问题、计算模拟技术和方法以及反映当时水平的研究成果。这套丛书也大致反映了当时计算物理的整体概貌。

计算物理学学科形成的原始动力是美国核武器的研制,它是和计算机的诞生息息相关且是并肩发展的。这期间的几个人物起了重要作用: H. Aiken (1900-1973) 在哈佛大学做博士论文时需要计算空间电荷传导问题,于是计划设计一个计算机来求解。1937年提出方案,1939年得到IBM资助,1944年建成投入使用。这台计算机在美国原子弹的研究设计中立了大功。 J.W. Manchly (1907-1980) 是宾夕法尼亚大学物理博士,因从事天气预报需要,计划设计计算机,后接受美国陆军弹道研究所弹道计算任务。1942年提出方案,1945年底建成,这就是世界上第一台电子计算机ENIAC机。被称为计算机之父的 J. von Neumann (1903-1956) 参与了美国核武器研制,1944年参与ENIAC的改进,1945年提出EDVAC机设计方案(存储程序计算机),后在普林斯顿研制成MANIAC机,有力地支持了美国的氢弹研制。

在Einstein等一批物理学家的推动下,美国从1942年8月13日开始秘密实施“曼哈顿计划”,在理论物理、爆轰物理、中子物理、金属物理、弹体弹道各个领域中都需要进行大量的计算,如流体动力学、核反应过程、中子输运过程、辐射输运过程物态变化过程等涉及的都是十分复杂的非线性方程组。按照 von Neumann 的估计,其计算量可能超过人类有史以来进行的全部算术操作,因此必须首先研制计算机。1945年制造出三颗原子弹:“三一”用于试验(7月16日),“瘦子”投于广岛(8月6日),“胖子”投于长崎(8月9日)。1945年8月11日日本宣布无条件投降后,作为原子弹之父的 Oppenheimer 等人纷纷辞职离开,

洛斯阿拉莫斯呈现一片荒凉景象。直到 1947 年春, 军工部门为实验室拨款, 一些科学家处于自身难保的境地, 又纷纷回到实验室, 从事理论研究, 并扩大在物理、化学、工艺和生物等方面的研究范围。1949 年 8 月美国发现苏联第一次原子弹爆炸后, 杜鲁门总统在 1950 年 1 月 31 日下令继续研究各种类型的原子武器, 成立以氢弹之父 E. Teller 为首的氢弹研制小组。直到 1952 年 10 月 31 日爆炸了代号为“麦克”的核试验。苏联在 1953 年 8 月 8 日发表声明称氢弹的生产并不为美国所垄断, 从此开始了新的核军备竞赛。

计算机最初是为开发核武器以及破译密码之用的, 但在 20 世纪 50 年代初期就部分转为非军事用途, 特别是 Metropolis 等人在计算机上尝试尽可能广泛的不同问题, 以评价其逻辑结构及证实其能力。在 E. Fermi 的推动下, 1952 年起洛斯阿拉莫斯实验室开始将计算机应用于非线性系统的长时间行为和大尺度性质的研究。1955 年 5 月由 Fermi 等编写的洛斯阿拉莫斯实验室报告中提出了许多重要物理问题, 被许多人看成是计算物理的正式起点。总的来说, 由于核武器的研制, 在真实物理世界中发生的复杂物理过程必须通过计算机上的计算模拟来了解, 因而计算物理也就不知不觉自然地而自然诞生了。计算物理、理论物理与实验物理相辅相成, 相互促进共同发展, 由此形成现代物理学的三大分支。

0.1.3 计算物理方法与作用

计算物理自形成后, 其研究内容和应用领域迅速扩展。受它的影响, 物理学中发展最快的领域有统计物理学、凝聚态物理学、粒子物理学、流体力学、非线性科学等几个学科。当然, 只要是能够用数值计算和模拟的方法解决的物理问题都是属于计算物理学的范畴。而且, 当今的计算物理学已经和化学、材料科学、生物学、地球与空间科学、气象学、工程技术等其它学科领域紧密结合, 其研究方法和手段甚至已经渗透入经济和工业制造等社会活动的基本领域。

由于计算物理是一个多学科交叉的研究领域, 往往需要物理学家、数学家、计算机科学家进行跨学科的协同合作, 针对一个研究领域的前沿性挑战课题灵活运用基础数学理论(偏微分方程理论、线性代数、非线性规划等)和先进计算技术进行大规模数值模拟和分析。例如, 因为提出电子密度泛函理论而获得 1998 年 Nobel 化学奖的 Kohn 在大学和硕士研究生阶段是学习应用数学的, 在博士研究生时期跟随著名理论物理学家 Schwinger 转攻物理学, 从而奠定了他的多学科的知识背景, 为他在其后的计算凝聚态物理学上取得重大成就贡献打下了良好的基础。

计算物理的重要特点是模拟实验上不能实现或技术条件要求很高、实验代价昂贵的物理系统, 如早期宇宙、强磁场、超高压、极低温和和高温环境下的物理系统的行为、高温 Tokmak 装置中的输运过程和动力学。还有些系统实际上是人们不愿意做实验的, 例如核反应堆事故和核污染的扩散。

计算物理学研究方法的一个独特性就是可以把研究对象的任何复杂层次统统包含进来, 而不必像理论物理中那样经常要作近似和简化模型。计算物理的发

展不单纯是依靠计算机技术的进步和数值计算方法的发展,其中,研究对象日趋复杂也是驱动计算物理进步的一个重要因素。统计物理是计算物理最早涉足的领域,统计物理研究的体系中包含的粒子总数是非常巨大的,而用传统的解析方法研究时只能处理一些极为简单的问题,绝大多数问题都无法解决。如统计物理学中最简单而且应用最广的 Ising 模型,只能找到一维和二维的解析解,Hisenberg 模型只有一维解析解,而计算物理方法给统计物理的发展产生了极为深刻的影响。对于自旋玻璃问题,即使给定自旋间两两相互作用,但大量相互竞争的随机自旋对系统的集团行为仍然难以断定。目前统计物理学中最为成熟的计算机模拟方法是 Monte Carlo 方法,它使用计算机产生的伪随机数以随机的方式决定系统演变的动力学过程,使用这种模拟方法能够解决大量的统计力学问题。但是,随着系统粒子数的增加,计算量有可能是以幂指数的方式攀升,目前的计算机水平还不能完成任意宏观系统需要的计算量。

除统计物理以外,计算物理应用最为成功的领域还有凝聚态物理。大致上我们可以将计算物理的研究方法分为三类,即分子动力学方法、Monte Carlo 方法、第一性原理下的能带论计算方法。在经典分子动力学方法中,需要求解大量粒子的连立 Newton 方程的数值解,结合各态历经建立热平衡条件以实现细致平衡,系统的演变最后可以得到自由能最低状态。而量子力学下的分子动力学方法即为第一性原理分子动力学方法。现在分子动力学方法在生物科学领域发挥着重要作用,如研究蛋白质的折叠问题和药物分子设计等。

计算物理学的发展历程中,量子力学领域内的工作是非常关键的。相对论量子力学的奠基人 Dirac 曾说,物理学的一个重要分支—量子力学和整个化学所需要的所有基本规律都已经给出,接下来的工作应该由数学家来求解这些方程。但是,由于相对论量子力学方程的复杂性,即使是用近似方法也很难得到解析解。因此,Dirac 留给数学家的问题现在更多的是由物理学家采用计算物理学方法来解决的。大多数量子模拟的基础是 Feynman 的路径积分以及相对应的量子 Monte Carlo 方法。Wilson 提出采用离散点阵进行量子场论的计算,称为格点规范场,它可以定量计算强子的质量谱,因此粒子物理学家不再单纯地依靠造价昂贵的加速器进行实验研究,还可以运用计算机进行虚拟测量。量子 Monte Carlo 还用来模拟原子核结构。

上世纪 20 年代,在 Schrodinger 给出非相对性波动方程后,原则上应该可以计算出原子和分子的电子态。但是,可以解析求解的系统仅限于氢原子,而由两个氢原子的氢分子和两个电子加两个质子组成的氦原子就已经无法求解了。在统计物理的平均场近似的思路下,Hartree 和 Fock 提出了广泛应用于物理化学的 Hartree-Fock 方法。它利用自洽理论,在大量迭代中得到收敛的结果,是处理分子中的多电子体系的实用而成功的数值方法。但随着电子数的增加,该方法的计算难度也大大增加。Hohenberg 和 Sham 在 1964 年提出了一个重要的计算思想,证明了电子能量由电子密度决定。因而可以通过电子密度得到所有电子结构的信息而无需处理复杂的多体电子波函数,只用三个空间变量就可描述电子结构,该

方法称为电子密度泛函理论。按照该理论,粒子的 Hamilton 量由局域的电子密度决定,由此导出局域密度近似方法。多年来,该方法是计算固体结构和电子信质的主要方法,将基于该方法的自洽计算称为第一性原理方法。

基于局域密度泛函的第一性原理方法对于电子基态的计算是非常准确的,与基态相关的电子能带结构、结合能、声子谱等都能用该方法进行定量计算。但是在计算固体的光学性质或介电函数时要求知道激发态的波函数,因此 80 年代之前还不能用第一性原理方法来确定固体的光学性质。其后,在电子 Green 函数中用屏蔽 Coulomb 势计算电子自能方法的基础上,发展了用第一性原理方法计算实际体系准粒子能量的方法,这才可以计算固体的各种光学响应性质。

除了上述的方法之外,还有很多计算固体的电子结构、基态、相图等其它方法。如集团变分法是求解固体基态和相图最为有效和常用的方法,它根据原子组成集团的思路给出难于求解的固体系统的熵,从而给出自由能和系统构型之间的关系,这种方法已经给出许多实验难以得到的结果。主方程法在处理相变和生长动力学方面是相当成功的。结合第一性原理的计算已能得到各种金属、半导体合金和化合物的相图以描述平衡态。对于非平衡生长中的大尺度行为则主要采用 Monte Carlo 方法。

计算物理学的另外一个重要应用是在实验数据处理方面,它不仅仅包含用模拟和分析手段来为物理系统能够提供观察力和解释的作用,而且在海量数据的获得、处理和理解以检测罕见的信号等各个方面发挥着重要作用。例如,在粒子加速器中的实验时,或者是在探测未知生命的研究中的全天全波段观测时,产生的数据量超过万亿字节,从这些数据中要进行分析和处理已筛选出可用数据,发现规律,则必须借助于计算机和计算物理方法。又如,由二维核磁共振求得大分子结构的一种有效方法是,将实验数据输入至分子动力学模拟,在计算机上求得能量有利且与核磁共振数据相符的结构。同样,在研究地球大气的地球物理学中也要分析气象卫星发回的大量气象数据。

0.1.4 计算物理方法与尺度

计算物理所使用的数值计算方法中,主要有三大支柱,即差分法、线性代数、随机方法。差分法中,使用变量在离散取值时的函数差值取代函数微商。历史上 Newton 和 Leibniz 发展微积分时正是将有限差分推广至无限小时得到了微商,但当微积分建立后,就如现今的计算机热一般,物理学家开始大量使用无限小微商进行解析计算,而将历史古老的有限差分法束之高阁,一度几乎被人遗忘。然而,这个方法在计算机出现后的今天又重新焕发青春。如天体中的两体相互作用问题,虽然可以通过微积分严格求出轨迹,但是一旦遇到多体相互作用情况,人们还是不得不用有限差分这个老办法,这时相互作用势形式不拘,极大地拓展了研究范围。与解析解相比,其代价是轨迹只能按有限点的空间坐标表的形式给出。基于有限差分法的经典力学模拟在现代发展成为分子动力学方法。线性代数的应用的领域非常广,例如,应用有限差分将微分方程变成线性方程组后,我们可得

到一个系数矩阵, 其主对角是非零的, 这时问题即转化为典型的线性代数问题, 而本征矢和本征值问题也是量子力学所要解决的基本问题。随机方法是伴随计算机诞生而新产生的一种方法, 其直接起源来自于二次大战中原子弹的设计。为了描述中子的输运过程, Fermi 等人用随机的方式抽样单个中子的运动轨迹, 通过计算大量的中子轨迹, 可以得到给定位置处的中子通量。由此发展出的 Monte Carlo 方法特别适用于计算统计力学过程中的热力学变量, 与粒子随机运动轨迹的模拟相似, 这时主要用随机步骤抽样 N 粒子的高维正则相空间。由 Monte Carlo 方法基本原理出发派生出的模拟退火优化方法可以寻找出函数的全局最小值, 广泛用于科学问题中高维空间中多变量函数的最优化问题。另外一种称为遗传算法的随机方法也可得到多变量函数的最小值。

将上面的三大数值计算方法与描述物理现象的各种方程结合产生了多种计算物理方法。计算物理可以分为不同的层次(核与粒子、原子分子、纳米、介观、宏观), 而不同层次的物理现象不同, 描述现象的物理规律不同, 计算涉及的时间和空间尺度也是不一样的。所需计算资源大致正比于物理现象的时间尺度、粒子数的幂指数、计算复杂性。在核与粒子层次($<10^{-11}\text{m}$, $<10^{-16}\text{s}$)主要是量子 Monte Carlo 方法。在原子分子层次($10^{-11}\text{-}10^{-8}\text{m}$, $10^{-16}\text{-}10^{-12}\text{s}$)有结构和电子性质两方面的计算, 结构计算有 Monte Carlo 方法、分子动力学方法、集团变分法等。电子性质主要是能带计算, 由于结构和电子性质是相互关联的, 所以目前的方法往往是结合两者的与第一性原理分子动力学方法。纳米层次($10^{-9}\text{-}10^{-6}\text{m}$, $10^{-13}\text{-}10^{-10}\text{s}$)的研究是当今凝聚态物理研究的热点, 由于纳米尺度下涉及数百至数十万个原子, 所以需要由高性能计算机来处理纳米尺度下的计算问题, 目前第一性原理计算可以处理数百个原子的计算。在介观层次($10^{-6}\text{-}10^{-3}\text{m}$, $10^{-10}\text{-}10^{-6}\text{s}$)下, Monte Carlo 方法和分子动力学方法仍然起着关键的作用, 可用于多达数十万甚至数百万个原子的计算。对于宏观层次($>10^{-3}\text{m}$, $>10^{-6}\text{s}$), 其物理行为由经典力学和连续力学描述。在不同尺度之间往往需要对不同方法进行衔接, 从而进行跨尺度的计算。对于介观和宏观之间如何进行有效的计算仍是有待解决的挑战问题。

0.1.5 计算技术的发展

计算物理的工具或者说实验条件就是计算机, 计算物理的进步得益于超级计算机的发展和 PC 机的普及应用。第一台电子计算机 ENIAC 由 18000 个电子管组成, 重达 30 吨, 计算速度仅为每秒 5 千次, 存储容量为千位。由于核武器研制需要所刺激起来的计算机技术最终以雪崩之势发展成为一门战略工业——电子计算机行业。20 世纪 50 年代诞生了晶体管, 60 年代中期出现了硅平面工艺, 集成电路成为独立的工艺, 而且可借助于计算机本身的力量而精益求精。60 年代中期开始推出小型计算机, 70 年代末推出个人计算机, 80 年代中期又推出高性能的大型和超级计算机, 90 年代超级计算机达到每秒 10 亿次(G)浮点运算的水平, 现在已经超过万亿次(T)。就连超级计算机这一名称也成为动态的, 现代的

PC机已经达到80年代超级计算机CRAY机的水平。除了应用泛用型计算机外,还出现了粒子物理和天体物理中专用的超级计算机,它们在硬件上对内存容量很大或针对有频繁出现的物理因子的运算方面有着特别的设计。

按照 Moore 定律, CPU 处理器的速度每一年半增加一倍, 并且成本降低, 使得用户以更小的代价取得更为重要和准确的计算结果。例如, 最早的分子动力学只能模拟 32 个粒子, 而现在已能进行上百万个粒子。早期的 Monte Carlo 模拟物质中粒子的输运过程时只能模拟千个粒子, 而现在可以模拟上百亿个粒子, 极大地扩展了应用范围并提高了准确性。

现代的超级计算机更常被称为高性能计算机, 它要求不仅仅是高速度, 而且是大内存、优异的网络与可视化环境, 目前高性能计算机要求 1T 浮点运算速度、1T 字节内存容量、1T 字节每秒的 I/O 带宽, 即 3T 性能目标。并行计算已成为高性能计算的主流, 并行处理技术不仅用于超级计算机上, 用户个人也可用多台 PC 机组装运行在 Linux 操作系统下的 PC 机群(cluster)。Fortran 语言一直是物理学中进行大规模计算最常用和最快速的编程语言, 近年来与其它如 C/C++ 等语言的结合也越来越流行。

算法上的革新是计算物理学家最重要的研究内容。随着体系尺度的扩展, 通常计算量与自由度成幂指数增加, 而我们希望的最佳算法是计算量仅随尺度成线性增加。对于分子动力学和 Monte Carlo 计算, 线性关系是很容易设计的。相对来说, 量子散射问题具有指数性的复杂度, 从上世纪中叶起处理两体散射到现在处理电子与氢原子碰撞电离时的三体问题。即使对于简单系统仍有许多复杂问题有待解决, 如表面溶解、高分子运动、蛋白质折叠、玻璃体系等中的问题。现在量子 Monte Carlo 方法已经开始成熟, 其速度可以超过局域密度泛函方法。第一性原理计算仍只适用于弱电子关联体系, 如何对强电子关联体系进行第一性原理计算是将来努力的方向, 这方面的研究需要计算物理学家和理论物理学家进行更好的合作。

0.1.6 科学计算和战略计算

1981 年以哈佛大学 W.H. Press 为首的 11 位著名科学家联名上书, 向美国国家科学基金会呈送了《发展计算物理的建议书》, 大声疾呼计算物理发展正处于一个危机阶段, 提出建立国家范围内的网络计算系统, 包括管理通讯的网络, 大型超级计算机, 可供用户使用的阵列处理机, 图像显示设备等。这会给计算物理带来所需要的存储容量和计算能力。

1983 年在美国国防部、能源部、国家科学基金会及国家航天局等单位主持下由数学家 P. Lax 为首的不同学科的专家委员会向美国政府提出的报告之中首次出现了“科学计算”一词, 它强调了“科学计算是关系到国家安全、经济发展和科技进步的关键性环节, 是事关国家命脉的大事”。当时轰动美国朝野, 总统科学顾问随即到国会作证, 政府迅速采取措施。1984 年政府大幅度地增加对科学计算经费的支持, NSF 建立了“先进科学计算办公室”, 制定全面高级科学计算发

展规划;连续5年累计拨款2.5亿美元。新建成五个国家级超级计算中心(分别在普林斯顿大学、圣地亚哥、伊里诺大学、康奈尔大学、匹兹堡),配备当时最高1987年起NSF把“科学与工程计算”、“生物工程”、“全局性科学”作为三大优先重点支持的领域。

1990年美国国家研究委员会发表《振兴美国数学:90年代的计划》的报告,建议对由计算引发的数学给予特殊的鼓励和资助。因为这种数学将成为有效地使用已在运转的或已设计好的许多超级计算机所必需的工具。关于算法或计算方法的研究是高度数学性的,涉及到数学科学的许多分支。计算机为数学提供了一条通往科学和工程技术每个领域的重要通道,也开辟了一个数学时代。报告指出由于大存储的高速计算机的使用已导致了科学和技术方面的两大突出进展:一是大量用于设计工作的实验被数学模型的研究逐步取代,如航天飞机设计、反应堆设计、人工心瓣膜设计等。二是能获取和存储空前大量的数据,并能提取隐秘的信息,如计算机层析X射线摄影,核磁共振等。

1991年以美国总统倡议的名义提出了《高性能计算与通信(HPCC)计划》,这是为了保持和提高美国在计算和网络的所有先进领域中的领导地位而制定的。该计划为期五年(1992-1996),由美国8个重要部门负责实施。投资的重点是发展先进的软件技术与并行算法,关键技术是可扩展的大规模并行计算。要求到1996年高性能计算能力提高14倍,达到每秒万亿次浮点运算速度。计算机网络通讯能力提高1百倍,达到每秒 10^9 位。该计划中列举的“挑战”项目有:磁记录技术、药物设计、催化、燃烧、海洋模拟、臭氧洞、空气污染、高速民用运输机、数字解剖、蛋白质结构设计、金星成像等。

1995年,在美国为确保核库存的性能、安全可靠性和更新需要而实施的《加速战略计算创新(ACSI)计划》中首次出现了“战略计算”一词。这是因为美国克林顿总统在1995年宣布“美国决定谋求真正的零当量全面禁止试验核武器条约”。这并不意味着核竞赛的结束,恰恰相反是核武器计划新时代的开始,要求通过逼真的建模和模拟计算来取代传统的反复试验的工程处理方法。这主要依赖于先进的数值计算和模拟能力,为此应用程序必须达到高分辨、三维、全物理和全系统的水平。为了确保该目标的实现,采取了五项相互关联的策略措施:1、建立协调一致的管理,在三个防务计划实验室(洛斯阿拉莫斯、圣地亚和利弗莫尔)基础上组成战略计算和模拟办公室,由负责国家防务的副部长指挥领导;2、致力于开发高级应用软件;3、致力于发展高性能计算;4、建立解决问题的环境;5、促进战略联合和协作。能源部在总统宣布决定后的11天就采购了世界上最快的一台计算机(运算速度超过万亿次)交付圣地亚实验室。1995年10月建成三个防务实验室之间第一个高速数据网络。1996年2月能源部购买两台运算速度达3万亿次的计算机分别安装在洛斯阿拉莫斯实验室和利弗莫尔实验室。计划2000年达到10万亿次,到计划完成时的2003-2004年,达到100万亿次。ASCI的学术战略合作计划(ASAP)在1997年8月通过招标和签订合同方式,建立了五家合作中心:斯坦福大学的湍流综合模拟中心、加州理工学院的模拟材料动态

特性的计算中心、芝加哥大学的天体物理学热核反应瞬间闪光研究中心、犹他大学的意外火灾与爆炸模拟中心、伊利诺斯州州立大学的助推火箭模拟中心。

1998年1月,美国副总统戈尔在美国加利福尼亚科学中心的演讲中首次提出“数字地球”的全新概念。为了能够获取、储存、处理并显示有关地球的空前浩瀚的数据以及广泛而多样的环境和文化数据信息,我们需要一个数字地球——一种可以嵌入海量地球数据的、高分辨率的关于地球的三维表示。需要一个没有墙的合作实验室,让科学家去弄清人与环境之间的错综复杂的奥妙关系。为此需要的技术有:计算科学、海量储存、卫星图像、宽带网络、互操作、元数据等。列为首位的是计算科学,它的作用是非常明显的:“在发明计算机之前,用实验和理论的方法来研究都很受限制。许多实验科学家想研究的现象都很难观察到——它们不是太小就是太大,不是太快就是太慢,有的一秒钟之内就发生了十亿次,而有的十亿多年才发生一次。另一方面,纯理论又不能预报复杂的自然现象所产生的结果,如雷雨或飞机上空的气流。有了高速的计算机这个新工具,我们就可以模拟以前不可能观察到的现象,同时能更准确地理解观察到的数据。这样,计算科学使我们能超越了实验与理论科学各门的局限。建模与模拟给了我们一个深入理解正在收集的有关地球的各种数据的新天地”。

1998年7月美国能源部等组织了关于“先进科学计算”的全国会议,强调科学模拟计算的重要性,希望应用科学模拟来攻克复杂的科学与工程难题。号召科学技术工程界更广泛地使用高性能超级计算机,动员更多的人才来从事软件、算法、通信基础设施、可视化系统的研究和开发。1998年9月,美国能源部在全国范围内倡议实施《科学模拟计划(SSP)》,提出要加速燃烧系统与全球气候系统这两大应用领域的科学模拟研究,希望在五个方面的工作能得到全国的大力支持:算法,其它方法与库技术;解决问题的环境与工具;分布式计算与协同计算环境;可视化处理与数据管理系统;系统体系结构与平台战略研究。

1999年初美国总统信息技术顾问委员会提出一项题为《21世纪的信息技术:对美国未来的大胆投资》的报告(IT2计划)。美国在2000年度财政预算中有关信息技术方面的投资达3.66亿美元(增加28%),重点投资的三个领域是:长期信息技术研究;用于科学、工程和国家的高级计算;信息革命的经济和社会意义研究。将在超级计算机、数学模拟和网络等方面取得新的进步,开创一个新的迈向自然世界的窗口——使得计算作为科学发现的一种工具,而和理论及实验具有同等的价值。

2005年8月的国际500强计算机系统的排名中,第一位是IBM的BlueGene,运算速度为137万亿次,我国最高性能的计算机是位于上海生命科学研究中心的曙光4000A计算机系统,运算速度为8万亿次,国际排名第31位。联想集团在2005年8月宣布开发1000万亿次机型,美国计划在2010年推出。

0.2 学习方法

鉴于上述的计算物理的重要性,本科生有必要在大学阶段了解计算物理的一

些基本方法和研究手段,以便在今后的科学研究中有所应用。因此,“计算物理”课程是科大理学院物理类学生院必修课,该课程分为“核(物理)”与“非核(物理)”两类。严格来说,两类课程涉及的主要方面应是一致的,有区别的仅在于计算方法的应用领域和专题内容。根据本作者的兴趣,该非核类讲义主要论述计算物理方法在凝聚态物理、统计物理、量子物理等方面的应用,未来可能还包括非线性物理以及正在迅速发展的某些前沿和非传统方法。但是,在上本课之前,学生仅学过(或正在学习)量子力学课,统计力学和固体物理等相关课程的知识尚不具备。因此,第一性原理分子动力学等与固体物理相关的计算内容没有包含在内,对于量子力学和统计力学方面的运用涉及深度也较浅,而且在此之前有简单的引论。建议同学在课程进行到相应内容阶段时,应预习一些统计力学讲义和复习量子力学内容。但作者相信,通过本课程的学习,应对以后深入理解统计力学有所帮助,例如,理解 Ising 模型的 Monte Carlo 模拟过程和结果就能懂得系综平均等概念。

在学习本课程之前,学生接触到的物理课程无论是普通物理还是四大力学,内容上主要是进行抽象分析和理论推导,其结果也是解析性的。然而,对于如何将这些理论知识应用于具体的科研问题知之甚少,而该课程可以视为将理论付诸于实践的第一步。因此,本课程强调自我思考和自己动手。根据国际上其它著名高校的教学方式,要求学生在课堂听讲之后,通过作业进行编程计算等手段真正掌握一些研究方法。作业要求同学针对指定的计算模拟问题,编程查错、分析数据、完成报告。报告中要求写明算法、计算结果、数据分析(绘图)、结论及其它个人的看法。除此之外,针对同学不善于或不愿意查看文献资料的弱点,要求学生必须调研一些文献,写出调研报告。通过作业和报告等反映出的同学对具体问题的理解深度、掌握的水平、创造性思维的力度、能力的发挥程度将作为本课程最终判分的主要依据。

目前国内有关计算物理方面的教材仍然少见,本讲义主要参考了国内外几十种最新的有关计算物理的教材和各相关领域内的研究著作,力图在讲授基础的同时与研究的前沿应用相关联。在结构上是按照所采用的计算方法来编排的,对每一种主要的方法,结合各个领域(主要是凝聚态物理)内的许多实际应用进行讲述。本讲义目前是第四稿,在第一稿(用于 9922 和 0022 班的应用物理专业(凝聚态物理方向)和天文学专业)、第二稿(用于 0102 和 0122 班的应用物理专业(凝聚态物理、微电子方向)、光学专业和天文学专业)、第三稿(用于 0202 班的应用物理专业)的基础上改正了错误,补充了许多内容。在此对所有提出修改意见的同学致谢。

本讲义仅限于校内教学目的使用。版权所有。

0.3 课程主要参考书目

- [1] R.H. Landau and M.J. Paez Mejia, Computational Physics: Problem Solving with Computers (John Wiley & Sons, New York, 1997) (该书浅显易懂,主要讨论各

- 个领域的应用, 包括高性能计算知识, 附录有C和FORTRAN程序)。
- [2] H. Gould and J. Tobochnik, *An Introduction to Computer Simulation Methods* (Addison-Wesley, 1996) (主要按应用领域叙述, 浅显易懂, 并用举例和BASIC程序行说明, 尤其是对参考文献的说明较细。尽管如此, 对计算物理的整体框架描述不够)。
- [3] F.J. Vesely, *Computational Physics: An Introduction* (Kluwer Academic, New York, 2001) (一本很好的教科书, 在计算方法和应用方面结合较好, 内容深浅适当, 公式推导较细, 但应用领域涵盖不够)。
- [4] N.J. Giordano, *Computational Physics* (Prentice-Hall, 1997) (较好的本科教材, 内容不深, 公式较少, 但对结果的物理分析很透彻)。
- [5] S.E. Koonin, *Computational Physics* (Addison-Wesley, 1986) (该书有BASIC和FORTRAN两个版本, 内容一样, 但附录中的程序语言不同。叙述精炼, 应用内容不多, 有些问题较为高深。附录程序占几乎一半篇幅)。
- [6] S.S.M. Wong, *Computational Methods in Physics and Engineering* (World Scientific, 1992) (该书有世界图书出版公司中国重印版) (内容更侧重于计算方法, 编排也是按照方法, 对物理的应用较少, 叙述较为细致)。
- [7] D. Rabbe, *Computational Materials Science* (Wiley-VCH, 1998) (中文译本: D. 罗伯(编著), 项金钟、吴兴惠(译), 《计算材料学》, 化学工业出版社, 2002年) (该书对不同空间尺度(纳观-微观-介观-宏观)下的材料科学模拟方法分别作了概要性介绍, 有助于把握计算物理在材料科学应用中各种方法的框架, 内容偏向于力学性质, 叙述不够细, 列出了许多原始性论文, 主要引导读者参看原文)。
- [8] T. Pang, *An Introduction to Computational Physics* (Cambridge University Press, 1997) (该书有世界图书出版公司中国重印版) (应用有浅有深, 总体来说内容过于艰深, 叙述也不够细)。
- [9] J.M. Thijssen, *Computational Physics* (Cambridge University Press, 1999) (该书内容主要涉及理论物理和凝聚态物理领域, 内容较细也较高深, 适于研究生)。
- [10] A.R. Leach, *Molecular Modelling: Principles and Applications* (Prentice-Hall, 2001) (该书有世界图书出版公司中国重印版) (内容主要是在分子层次包括高分子和蛋白质等大分子体系中的各种计算方法, 内容在应用方面的叙述极为详尽, 对具体算法讨论很少, 附有大量原始参考文献, 适合物理、化学、生物学科的研究生和本科生)。
- [11] K.H. Hoffman and M. Schreiber, *Computational Physics* (Springer, 2001) (《计算物理学》, 科学出版社影印版) (该书由若干个应用专题编辑而成, 是纯研究性书籍, 内容艰深, 仅适于研究人员或专门从事相应领域的研究生)。
- [12] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications* (Elsevier, 1996) (中文译本: Frenkel & Smit(著), 汪文川等(译), 《分子模拟-从算法到应用》, 化学工业出版社, 2002年) (该书侧重

经典粒子体系的Monte Carlo和分子动力学模拟, 叙述详细)。

[13] 马文淦,《计算物理学》(中国科技大学出版社, 2001年)(论述了几种主要计算物理方法)。

[14] 郝柏林、张淑誉,《物理学和计算机》(科学出版社, 2005年)(计算物理的入门科普读物)。

参考文献

[1] 倪军、刘华,“计算物理前沿及其与计算技术的交叉”,《物理》, 2002年07期(本章前半主要内容)。

[2] 张锁春,“计算物理→科学计算→战略计算”,《计算数学通讯》, 2000年02期, <http://www.bast.cn.net/kjbk/jssxtx/2000.2/b0804-01.htm> (本章后半主要内容)。

第一章 Monte Carlo 方法基础

Monte Carlo 方法起源于二次大战中的原子弹设计研究。中子在非均匀介质（如反应堆芯或原子弹）中的散射和输运问题由一组复杂的积分-微分方程描述，当时 Metropolis 和 Ulam 等人采用了一种数值的实验方法来计算而非直接求解输运方程。为了保密起见，他们将该方法以著名的赌城-摩纳哥王国的 Monte Carlo 城（该城现在主要以 F-1 车赛的主办地之一而闻名）而命名（另一种说法是因为 Ulam 的叔叔每年要去 Monte Carlo 赌博）。实际上，它是采用随机数于各种物理计算和模拟实验，以类似于赌博中掷骰子的方法来随机决定其中某个单独事件的结果，因此模拟本身颇有游戏的色彩。对于模拟产生的大量随机事件发生后的最终结局应是服从基本物理规律和统计规律的，从而得到物理问题的正确答案。通常，这类物理问题本身相当复杂，很难用解析的方法进行分析和计算，而 Monte Carlo 方法特别适用于如基于统计力学和量子力学等领域中的复杂问题，是一很好的数值计算和数值模拟的方法，在凝聚态物理（表面物理、临界现象、非晶态）、应用物理（金属学、扩散和偏析）、理论物理（量子场论、统计理论、基本粒子、核物理）、化学（化学反应、高分子物理）以及非线性现象（分形、逾渗）等研究领域起作非常重要的作用，成为科学研究的一种标准手段。除了用于研究数学物理问题以外，它的应用还已渗透到了经济和技术等其它各个领域，充分显示出其独到之处。

学习 Monte Carlo 模拟方法的意义，不仅在于它是科学研究的重要和普遍的手段，而且由于它的简单易操作性可以使学生更容易理解和掌握理论课程中的知识，如果再借助于计算机绘图方法，更使得一些深奥的理论概念成为直观上可以想象和理解的。

§1.1 随机数产生器

许多数值计算都需要用随机数来构造初始构型或直接用于数值模拟。尽管人们会认为计算机可以产生随机数，但实际上在计算机中没有什么东西是随机的，计算机是按照给定的程序严格执行的，如果程序起始是一样的话，其结果也应该是一样的，即可预测的。随机数产生器其实是一伪随机数产生器。而随机数的随机性是指单个随机数之间的关联很小；当用两个不同的随机数产生器产生的随机数序列代入某一实际的应用程序后，其造成的统计输出结果值应该是一致的。如果不是的话，至少其中一个随机数产生器是不好的。有一些统计测试标准可以用来判断随机数的质量。

1.1.1 均匀随机数产生器

1.1.1.1 伪随机数的要求

最有用的随机数是 $[0,1]$ 区间内均匀分布的随机数。对于一个随机数产生器的

好坏, 有三个判断标准, 好的随机数产生器要求:

- 1、一个随机数序列并非是永不重复的, 在经过一个周期后, 其序列将再次形成一个循环重复。因此需要有长的循环周期。如在 32 位机上, 要求周期接近最大可取的正整数 $2^{31} - 1 = 2147483647$ (整数的取值区间是 $[-2^{31}, 2^{31} - 1]$), 也可设计出周期更长的随机数序列。
- 2、有良好的随机性, 也就是说, 随机数序列 $\{x_n\}$ 中的所有随机数之间没有大的关联, 或自相关函数 $C(l)$ ($l=1, 2, 3, \dots$) 的值很小。说明这个关联的一个办法是在 xy 平面上绘出点 (x_n, x_{n+l}) 。好的随机数产生器是, 对于任何 l 值, 产生的平面上数据点的分布都是非常均匀的。而差的情况是有条带、格点等非均匀分布出现。
- 3、由于 Monte Carlo 计算中需要大量使用随机数, 因此要求算法的速度非常快。为了得到好的统计结果, 随机数产生器的速度也是一个非常重要的考虑因素。

1.1.1.2 Lehmer 线性同余法

最简单的均匀随机数的产生法是线性同余法, 随机数序列 $\{x_n\}$ 是按线性关系

$$I_{n+1} = (aI_n + b) \bmod m, \quad (1.1.1.2-1)$$

$$x_n = I_n / m, \quad (1.1.1.2-2)$$

得到。整数 I_1, I_2, \dots 的取值是 0 至 $m-1$ 中的一个值, 故实数 x_n 是严格小于 1 的, 但偶尔会为 0。也因为 x_n 的取值个数为 m , 因此希望 m 足够大以使得 $[0, 1]$ 区间中的随机数分布足够稠密。这里的常数 a 是乘子, b 是增量, m 是模数, 如何选择它们就决定了产生器的质量。 $b=0$ 时称为乘同余法, $b \neq 0$ 时为混合同余法。

线性同余法的优点是速度快, 每次调用只要几个操作步骤即可, 因此是最为常用的。不好之处是序列相关性方面还差一些, 如果用 k 个连续随机数在 k 维空间画点 (一个点的 k 个坐标值) 的话, 那么这些点不会均匀充满 k 维空间, 而是布满在 $k-1$ 维平面上, 形成一种类晶体结构 ($k=2$ 时, 用连续的两个随机数在 xy 平面上绘出点, 则点是沿着直线段的), 最多会有 $(k!m)^{1/k}$ 个平面。如果常数 a, b, m 选择不合适的话, 则平面数远远小于此值。

m 的值常取为 32 位计算机所可能取的最大值 $\sim 2^{31}$ 。因此连续使用随机数于 3 维空间中, 则空间的平面数的上界为 2344, 所以当你关注的体积中的一小块时, 平面的规则离散性对计算结果有很大影响。

例如, 以前一个有名的子程序 RANDU 在 IBM 主流机型上使用了多年, 并且移植到了多种其他系统上, 它采用的常数值是:

$$m = 2^{31} = 2147483648, \quad a = 2^{16} + 3 = 65539,$$

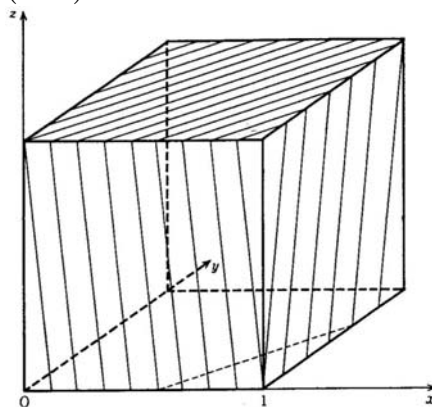


图 1.1.1.2-1 RANDU 形成的 3 维晶体结构。

$b=0$ 。如果以连续的 3 个随机数作为 (x, y, z) 坐标画图的话, 可以发现它产生的平面数仅为 15, 平面 $9x-6y+z=k$ ($k=-5, -4, \dots, 8, 9$) 以等间隔排列的 (图 1.1.1.2-1), 这是因为随机数满足方程

$$\begin{aligned} x_{n+2}-6x_{n+1}+9x_n &= \{65539^2-6\times 65539+9\}x_n \\ &= 2\times 2^{31}x_n=0 \pmod{2^{31}} \end{aligned} \quad (1.1.1.2-3)$$

有趣的是, 某个计算中心的顾问对此的解释是: “我们保证每一个随机数是单独随机的, 但不能同时保证其它也是随机的”。

(1.1.1.2-1)式将自身循环, 显见周期不会超过 m 。如果适当选择常数 a, b, m , 可使周期有最大的长度 m , 此时, 0 至 $m-1$ 之间的所有整数可出现一次, 因此随意选择的任一初始值 I_0 与其它初始值有相同的效果。从理论和实际效果看, $b=0$ 和 $b\neq 0$ 是差不多的。

对混合同余法, 可取 m 为最大整数 2^{31} , 而 a 和 b 的选择要经过仔细研究, 如当 a 满足 $(a \bmod 8)=5$, m 满足 $m/100 < a < m-\sqrt{m}$ 且二进制表示上没有特别的形态, b 是奇数满足 $b/m \sim 1/2 - \sqrt{3}/6 \approx 0.21132$ 的情形下可以给出好的随机数。

1.1.1.3 16807 产生器

有一个被认为是“最低标准”的产生器是:

$$a=7^5=16807, b=0, m=2^{31}-1=2147483647. \quad (1.1.1.3-1)$$

它已经通过了许多理论测试和大量实用的考验, 被认为是 32 位机上最有效的产生器, 可以作为其他产生器与之比较的标准, 但它仍然不是十全十美的。

要把 (1.1.1.3-1) 式直接变成计算机程序并不是一件易事, 因为 32 位机的整数区间是 $[-2^{31}, 2^{31}-1]$, aI_n 在取模之前就可能超过最大整数值。如果计算机可以自动取模的话, 则编程就很容易了, 只需给一初始值然后连续产生 $I_{n+1}=16807I_n$ 即可, 但这样的话, 物理问题可能其值已超界但计算机仍能持续运行, 故实际上计算机系统不会自动取模, 而必须设计取模的方法。

Schrage 方法: 设 m 可表示为

$$m=aq+r, q=[m/a], r=m \bmod a, \quad (1.1.1.3-2)$$

如: $2147483647=16807\times 127773+2836$, ($q=127773, r=2836$)。则对: $r < q$ 和 $0 < z < m-1$, $a(z \bmod q)$ 和 $r[z/q]$ 取值区间是 $[0, m-1]$, 有

$$\begin{aligned} az \bmod m &= \left\{ \frac{z}{q}(aq+r) - \frac{rz}{q} \right\} \bmod m \\ &= \left\{ [z/q](aq+r) + \frac{z \bmod q}{q}(aq+r) - r[z/q] - r \frac{z \bmod q}{q} \right\} \bmod m \\ &= \{ a(z \bmod q) - r[z/q] \} \bmod m \\ &= \begin{cases} a(z \bmod q) - r[z/q], & \text{if } \geq 0, \\ a(z \bmod q) - r[z/q] + m, & \text{otherwise} \end{cases} \end{aligned} \quad (1.1.1.3-3)$$

另外一种简便但不严格的编程方法是直接利用整数的区间。当 4 字节的整数 aI_n 超过最大值 $2^{31}-1$ 时, 计算机将保留后 32 位有效位数, 而自动扔掉前面多余的位数 (因此, 随机数序列不等同于 Schrage 方法得到的结果), 剩下的位数中最左边的第一位决定了该整数的符号 (0 为正, 1 为负)。该位有一半的可能性为 1, 即整数值成为负的。这时可取绝对值, 或加 2^{31} 使它变为正的, 但 2^{31} 已经超过最大值, 故要加上 $2^{31}-1=2147483647$ 再加 1, 最后再乘以 $2^{-31}=4.656612 \times 10^{-10}$ 以得到 $[0,1]$ 区间中均匀分布的随机数。最后, 应取奇数种子值使整数值恒为奇数。

[作业]: 用 Schrage 方法编写随机数子程序, 用连续两个随机数作为点的 xy 坐标值绘出若干点的平面分布图; 再用下面的 χ^2 统计测试其 2 维独立性 (总点数 N 大于 2×10^7)。再取 $a=106, b=1288, m=6075$, 重复以上计算, 总结和评价产生器的随机性质量。

1.1.1.4 种子值

在用同余法时, 有时要求每次使用随机数序列时初始的种子值也是不一样的, 因此需要一个系统产生种子值的方法, 几乎每个计算机系统都有一个报告当前时间的整数值, 可以用它来构造一个初始值。例如: 大多数计算机上都有

$$\begin{aligned} \text{年: } & 0 \leq i_y \leq 99, & \text{月: } & 1 \leq i_m \leq 12, & \text{日: } & 1 \leq i_d \leq 31 \\ \text{时: } & 0 \leq i_h \leq 23, & \text{分: } & 0 \leq i_n \leq 59, & \text{秒: } & 0 \leq i_s \leq 59 \end{aligned}$$

则可设种子值为: $I_0 = i_y + 70(i_m + 12\{i_d + 31[i_h + 23(i_n + 59i_s)]\})$, 它的值约在区间 $[0, 2^{31}-1]$ 内, 第二部分的括号在 100 年内不会重复。

1.1.1.5 Tausworthe 位移计数器法

Tausworthe 方法或称一般反馈位移计数器法可以用以消除同余法中的关联问题。人们曾经认为它要强于 16807 法, 但后来发现情况并非那么简单, 但至少该方法提供了随机数产生的另一种途径。该方法中即对整数进行位操作: 首先用其它方法产生一个随机的整数序列, 然后对两个整数进行 XOR (与或) 操作以产生一个新的随机整数 (需再除以 m 得到 $[0,1]$ 区间的随机数):

$$I_n = I_{n-p} \oplus I_{n-q}, \quad (1.1.1.5-1)$$

其中的 $[p, q]$ 是一对整数, 最佳的选择是满足条件

$$p^2 + q^2 + 1 = \text{prime}, \quad (1.1.1.5-2)$$

的 Mersine 素数, 如: $[31, 3]$ 、 $[98, 27]$ 、 $[250, 103]$ 、 $[1279, (216,418)]$ 、 $[9689, (84,471,1836,2444,4187)]$ 等, 其中的 R250 ($p=250, q=103$) 是最为常用的产生器。一般来说 $[p, q]$ 值越大, 产生的随机数质量越好, 而且起始的随机整数表的质量也很重要, 因此常用同余法产生有 p 个数的初始值表。

Fortran90 中对两个整数 m 和 n 进行“与或”位操作的函数是 IEOR(m,n), 例如: $I_1 = 6, I_{148} = 11$, 则 $I_{251} = I_1 \oplus I_{148} = 0110 \oplus 1011 = 1101 = 2^3 + 2^2 + 2^0 = 13$, 程序

中可写成 $N(K)=\text{IEOR}(N(K-250),N(K-103))$ ，要求数组 N 中存储所有之前的 250 个随机整数。

16807 和 R250 法在不同的场合下各有利弊，统计检验也不能保证随机数的质量，实际上也根本不存在理想的伪随机数序列，一种产生器的好坏还是要在具体的应用中根据结果来判断。经验指出，一种新的随机数产生器要经过持久和广泛的应用累积才能知道它的各种隐含的缺陷。故 16807 和 R250 仍是最为广泛应用的，因为人们对它们已经有所了解。避开随机数序列各种缺陷的一个实用方法是，对计算中的各物理量不要顺序地使用连续的随机数序列，或它们各自采用分别的随机数序列并有各自的种子值。还应使循环的周期错开，或者随机淘汰序列中的任意个随机数。

1.1.1.6 Fibonacci 延迟产生器

位移计数器法是更一般的 Fibonacci 延迟产生器的一个特例。其思想是用序列中的两个整数进行操作得到后续的整数 (Fibonacci 数序列 1,2,3,5,8,13,21,34,... 的特点是其中的一个整数为前两位数之和，用以描述兔子后代的繁衍)，

$$I_n = I_{n-p} \otimes I_{n-q} \bmod m, \quad (1.1.1.6-1)$$

其操作符 \otimes 可以是：加、减、乘、XOR。整数对 $[p, q]$ 表示延迟，取值并非按 Fibonacci 数序列，而是根据统计验证后确认。Fibonacci 延迟产生器较线性同余法的优势在于它的周期非常长，32 位机上的最大周期为 $(2^p - 1)2^{31}$ ($p > q$)。

更复杂一些的有：带载减法产生器，

$$I_n = I_{n-22} - I_{n-43} - C, \quad (1.1.1.6-2)$$

$$\begin{cases} C = 0, & \text{if } I_n \geq 0 \\ C = 1, I_n = I_n + (2^{32} - 5), & \text{if } I_n < 0 \end{cases}。$$

带载减法 Weyl 产生器：

$$J_n = J_{n-22} - J_{n-43} - C, \quad (1.1.1.6-3)$$

$$\begin{cases} C = 0, & \text{if } J_n \geq 0 \\ C = 1, J_n = J_n + (2^{32} - 5), & \text{if } J_n < 0 \end{cases}$$

$$K_n = (K_{n-1} - 362436069) \bmod 2^{32}。$$

$$I_n = (J_n - K_n) \bmod 2^{32}$$

1.1.1.7 Marsaglia 产生器

Marsaglia 产生器是组合产生器法之一种，组合法的原理是用两个不同的随机数产生器序列生成另一个随机数序列。该产生器的周期可达 $2^{144} \approx 2.23 \times 10^{43}$ 。Marsaglia 产生器中，第一个随机数产生器序列实际上就是减法操作的 Fibonacci 延迟产生器：

$$x_n = \begin{cases} x_{n-p} - x_{n-q}, & \text{if } \geq 0 \\ x_{n-p} - x_{n-q} + 1, & \text{otherwise} \end{cases}, \quad (1.1.1.7-1)$$

其中的 $[p, q]$ 整数对的值选为 $[97, 33]$ ，因此其算法要求存储所有前面的 97 个随机数值。

第二个随机数产生器序列中采用如下定义的算术操作：

$$a \circ b = \begin{cases} a - b, & \text{if } \geq 0 \\ a - b + 16777213/16777216, & \text{otherwise} \end{cases}, \quad (1.1.1.7-2)$$

则该序列的第 n 个值为：

$$y_n = y_{n-1} \circ (7654321/16777216), \quad (1.1.1.7-3)$$

组合后的第 n 个随机数值为：

$$z_n = x_n \circ y_n, \quad (1.1.1.7-4)$$

y 序列只要求有一个初始种子值，而 x 序列需要 97 个，这些初始值之间也需是充分随机的，因此可用其它需较少种子值的产生器或组合法首先产生这些值。

1.1.2 伪随机数的统计检验

1.1.2.1 独立性与相关系数

伪随机数的好坏通常是由各种统计检验来判定，这是必要条件但不是充分条件（不能通过检验的必定不是好的产生器，但通过有限个检验指标的也不能保证它是好的）。最主要的检验有两种：均匀性检验和独立性检验。均匀性是指在 $[0,1]$ 区间内等长度子区间中随机数的数量是一样的，独立性是指按先后顺序出现的随机数中，每个随机数的取值与其相距一定间隔的随机数取值之间无关。

讨论伪随机数序列独立性的第一个方法是顺序相关法，它用相邻两个随机数的自相关函数（或相关系数）来标识伪随机数序列的独立性情况，相关系数越小，独立性越好。间距为 l 的自相关函数是

$$C(l) = \frac{\langle x_n x_{n+l} \rangle - \langle x_n \rangle^2}{\langle x_n^2 \rangle - \langle x_n \rangle^2}, \quad (1.1.2.1-1)$$

其中，平均值的定义是 $\langle x_n \rangle = \sum_{n=1}^N x_n / N$ 。当两个随机数序列 x_n 与 x_{n+l} 不相关时， $\langle x_n x_{n+l} \rangle = \langle x_{n+l} \rangle \langle x_n \rangle = \langle x_n \rangle^2$ ，故相关系数为 0。这时，在 xy 平面上用坐标点 (x_n, x_{n+l}) 作图的话，点的分布是无规的（图 1.1.2.1-1）。但要注意到，相关函数很小只能说明 x_n 与 x_{n+l} 之间的线性关系很弱，不能保证它们之间没有其他的函数关系。

1.1.2.2 均匀性检验 - 频率检验

将区间 $[0,1]$ 分为 K 个子区间，统计随机数落在第 k 个子区间的实际频数 n_k ，它应当趋近于理论频数 $m_k = N/K$ ，($k=1, \dots, K$)，注意此处的 n_k 是整数而 m_k 可以是小数。令统计量

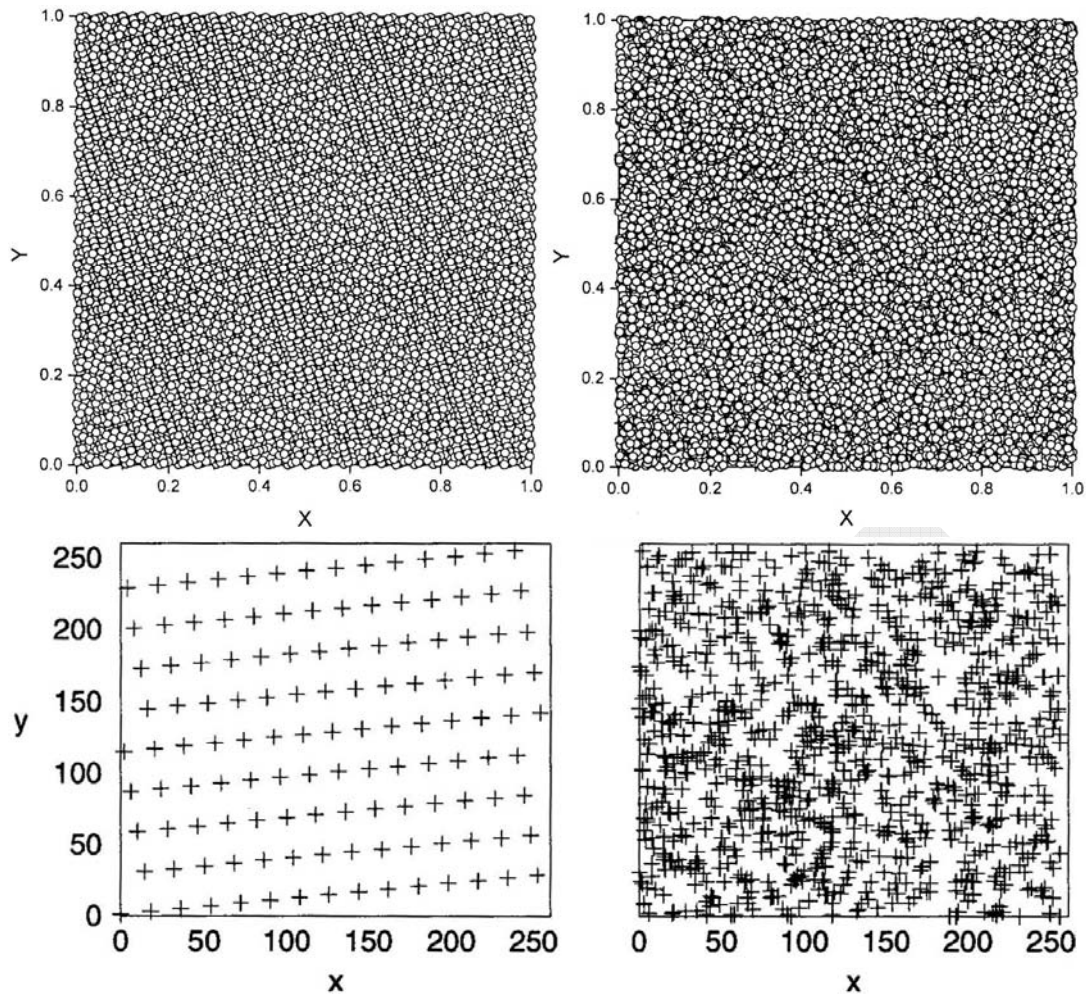


图 1.1.2.1-1 用连续的两个随机数作为点 (x, y) 的坐标作图可以直观看出随机数之间的关联性。显然左边是不好的随机数。左上显示出条带结构，左下则是规则网格结构。

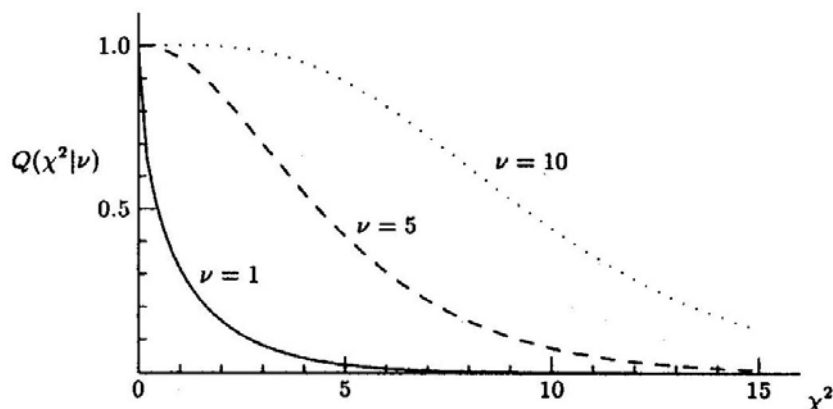
$$\chi^2 = \sum_{k=1}^K \frac{(n_k - m_k)^2}{m_k}, \tag{1.1.2.2-1}$$

式中取平方是为了消除负号，另外从相对误差来说， m_k 越大，允许 $|n_k - m_k|$ 越大，故取比值 $(n_k - m_k)^2 / m_k$ 。如果 χ^2 值很大，表示远远偏离理想值，因此要求 χ^2 值尽可能小，但如果它趋于0则有可能 N 已进入循环。通常求和中的每一项的大小约为1，因此 χ^2 的值约为 K 。

概率论中的 Pearson 定理说明，(1.1.2.2-1) 式的极限概率分布是 χ^2 分布，

$$P(\chi^2 \leq x | \nu) = \frac{1}{2^{\nu/2} \Gamma(\nu/2)} \int_0^x t^{(\nu-2)/2} e^{-t/2} dt, \tag{1.1.2.2-2}$$

它给出了 (1.1.2.2-1) 式中的其中 $\chi^2 \leq x$ 的概率。整数 ν 是系统的自由度，表示独立测量的次数。由于有一个约束条件存在， $\sum_{k=1}^K m_k = N$ ，故自由度 $\nu = K - 1$ 。余函数 $Q(x | \nu) = 1 - P(x | \nu)$ 则给出了 $\chi^2 > x$ 的概率 (图1.1.2.2-1)。因此，当给定显著水平 α 后(或置信度 $1 - \alpha$)，由方程 $Q(\chi_\alpha^2 | \nu) = \alpha$ 或 $P(\chi_\alpha^2 | \nu) = 1 - \alpha$ 解出 χ_α 值，或从已有的 χ^2 表中查得 χ_α 值，如果由 (1.1.2.2-1) 式计算出来的 χ 小于 χ_α ，则

图 1.1.2.2-1 几个自由度下的 χ^2 分布。

认为在此置信度下，伪随机数序列在 $[0,1]$ 中是均匀分布的。

1.1.2.3 独立性检验 - 多维频率检验

将伪随机数序列用任意一种办法进行组合，每 S 个随机数作为 S 维空间中的一个点的坐标值，于是可以构成一个点序列。把 S 维空间中的单位方体分成为 K 个子方体， $K_0 = K^{-1/S}$ 是方体边长，统计落在第 k 个子方体中的实际频数 n_k ，它应当趋近于理论频数 $m_k = NK_0^S = N/K$ ，($k=1, \dots, K$)。同一维频率检验一样，统计量 (1.1.2.2-1) 式应有自由度为 $K-1$ 的 χ^2 分布 (1.1.2.2-2) 式。

例如，将 $2N$ 个随机数序列分为两组： $\{x_1, x_3, \dots\}$ 和 $\{x_2, x_4, \dots\}$ ，分别作为平面中 N 个点的 x 和 y 坐标值。在 xy 平面中作 $K_0 \times K_0$ 个小正方形网格区域 ($K_0 = \sqrt{K}$)，落在第 (i, j) 个网格区域中的实际频数为 n_{ij} ，则

$$\chi^2 = \sum_{ij=1}^{K_0} \frac{(n_{ij} - N/K_0^2)^2}{N/K_0^2} \quad (1.1.2.3-1)$$

参考文献

- [1] D.P. Landau and K. Binder, A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics (Cambridge University Press, Cambridge, 2000) (该书有世界图书出版公司中国重印版) (第二章中列出了随机数的若干种产生方法)
- [2] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling and B.P. Flannery, Numerical Recipes in FORTRAN-The Art of Scientific Computing, Second Edition (Cambridge University Press, Cambridge, 1992) (第七章中给出了随机数的算法)
- [3] 伏见正则,《概率的方法とシミュレーション(岩波讲座:应用数学,方法[10])》(日文), (岩波书店, 1994年) (第一章讨论了随机数的产生方法和特性)
- [4] 裴鹿成、张孝泽,《蒙特卡罗方法及其在粒子输运问题中的应用》(科学出版社, 1980年) (第四章和第五章分别叙述随机数的检验和产生方法)
- [5] G. Marsaglia, A. Zaman and W.W. Tsang, Stat. & Probab. Lett. **9** (1990) 35 (Marsaglia 随机数产生器方法)

§1.2 由已知分布的随机抽样

大多数实际物理问题中，随机变量并不是均匀分布的，它们有一定的几率分布密度函数，如微分散射截面中的散射角的几率分布即为微分散射截面。通常对一个具有分布几率密度函数 $p(x)$ 的伪随机变量的抽样步骤是：先产生 $[0,1]$ 区间均匀分布的随机数序列 $\{\xi_n\}$ ，然后再从这个伪随机数总体中抽取一个子样 $\{x(\xi_n)\}$ ，使其满足分布密度函数 $p(x)$ 。只要随机数总体有好的独立性，则抽得的子样也有好的随机性。这个子样 $\{x_n\}$ 就是满足特定分布的随机数。

1.2.1 直接抽样法

1.2.1.1 离散型变量分布

设变量 x 是离散型的，取值为 x_1, x_2, \dots ，相应值出现的几率为 p_1, p_2, \dots 。对于一个物理量常常给出的不是归一化的几率值 p ，而是其截面值 σ ，则可将其归一化为几率，

$$p_i = \sigma_i / \sum_i \sigma_i. \quad (1.2.1.1-1)$$

这里的 p_i 是无量纲的。如果从 $[0,1]$ 区间中均匀抽样得到的随机数 ξ 满足下式时，

$$\sum_{i=1}^{n-1} p_i < \xi \leq \sum_{i=1}^n p_i, \quad (1.2.1.1-2)$$

则物理量 x 取值为 x_n 。

例如， x 可取 3 个值， x_1, x_2, x_3 ，它们出现的几率分别为 $\frac{2}{8}, \frac{5}{8}, \frac{1}{8}$ ，则随机数小于 $\frac{2}{8}$ 时实现 x_1 ，在区间 $[\frac{2}{8}, \frac{7}{8}]$ 中时实现 x_2 ，大于 $\frac{7}{8}$ 时实现 x_3 。

例如，Poisson 分布是离散型分布，

$$p_n = e^{-\lambda} \frac{\lambda^n}{n!}, \quad (1.2.1.1-3)$$

对此分布进行抽样得到第 n 个事件发生的条件为，

$$\sum_{i=0}^{n-1} \frac{\lambda^i}{i!} < e^{\lambda} \xi \leq \sum_{i=0}^n \frac{\lambda^i}{i!}. \quad (1.2.1.1-4)$$

1.2.1.2 连续型变量分布

设连续型变量 x 在区间 $[a, b]$ 中取值，可视为将上述的离散情形取连续极限，即 $\lim_{N \rightarrow \infty} \Delta x_n = \lim_{N \rightarrow \infty} (b-a)/N \rightarrow 0$ ， N 为离散值的总数，因此 (1.2.1.1-2) 式左右两边相等，求和变为积分

$$\xi(x) = \int_a^x p(x') dx', \quad (1.2.1.1-5)$$

这里 $p(x)$ 是已归一化的几率密度分布函数，其定义是：

$$\int_a^b p(x) dx = 1, \quad p(x) \geq 0, \quad (1.2.1.1-6)$$

$$dP(x \rightarrow x+dx) = p(x) dx,$$

式中 P 是无量纲几率，因此几率密度函数 $p(x)$ 的量纲为自变量量纲的倒数： $[p(x)] = 1/[x]$ ，这与离散情况下不同。如 $[a, b]$ 区间上均匀分布的几率密度函数为 $p(x) = 1/(b-a)$ 。对于未归一化的物理量如截面 $\sigma(x)$ ，则可定义其几率密度函数为 $p(x) = \sigma(x) / \int_a^b \sigma(x) dx$ 。

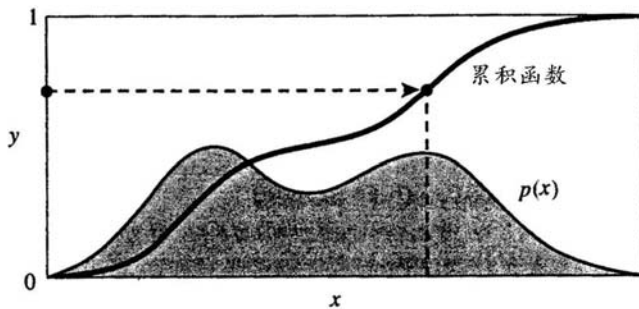


图 1.2.1.1-1 几率密度分布函数与累积函数。

$\xi(x)$ 称为累积函数， $\xi(a) = 0, \xi(b) = 1$ 且是单调增（图 1.2.1.1-1）。（1.2.1.1-5）式也可以数值计算，即对每一 x 值求相应的 ξ ，然后列表，当给定某一随机数后从表中插值得到 x 。但此法很繁，最好是由上式解析反解出 $x(\xi)$ 的函数表达式，即求反函数，这对一些简单的几率密度函数解析表达式是可以做到的。

例如，粒子随机运动的自由程分布为指数分布，

$$p(x) = \begin{cases} \lambda^{-1} e^{-x/\lambda}, & x > 0 \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases}, \quad (1.2.1.1-7)$$

其中的 λ 为运动平均自由程，则由（1.2.1.1-5）式，

$$\xi = \int_0^x \lambda^{-1} e^{-t/\lambda} dt = 1 - e^{-x/\lambda}, \quad (1.2.1.1-8)$$

则求反函数后得

$$x = -\lambda \ln(1 - \xi) = -\lambda \ln \xi, \quad (1.2.1.1-9)$$

因为随机数 $1 - \xi$ 与 ξ 是等价的。

例如，粒子输运问题中散射方位角余弦分布

$$p(x) = \pi^{-1} (1 - x^2)^{-1/2}, \quad -1 \leq x \leq 1, \quad (1.2.1.1-10)$$

的抽样是： $x = \sin 2\pi\xi$ 或 $x = \cos 2\pi\xi$ （为什么？）。

[作业]：在球坐标系 (ρ, θ, φ) 下产生球面上均匀分布的随机坐标点，给出其直接抽样方法。

1.2.2 变换抽样法

1.2.2.1 一般方法

变换抽样法的基本思想是将一个比较复杂的分布 $p(x)$ 的抽样, 变换为已知的简单分布 $g(y)$ 的抽样 (图 1.2.2.1-1)。例如, 最简单情形是取 $g(y)$ 为 $[0,1]$ 区间中的均匀分布:

$$g(y) = \begin{cases} 1, & \text{if } 0 \leq y \leq 1 \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases} \quad (1.2.2.1-1)$$

我们希望找到 $x \leftrightarrow y$ 之间的对应关系, 使得几率密度守恒:

$$p(x) dx = g(y) dy, \Rightarrow p(x) = \left| \frac{dy}{dx} \right| g(y), \quad (1.2.2.1-2)$$

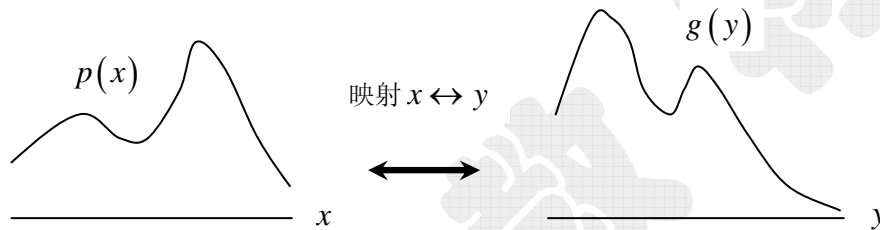


图 1.2.2.1-1 几率密度分布函数的变换。

上式不仅对于几率密度, 而且对任意密度分布如质量密度或谱密度等均成立。例如: 黑体辐射的谱密度按频率 ω 表示时为,

$$I(\omega) = \frac{\hbar \omega^3}{\pi c^3} \frac{1}{e^{\hbar \omega / kT} - 1}, \quad (1.2.2.1-3)$$

当希望将谱密度用波长 $\lambda = 2\pi c / \omega$ 表示时, 按 (1.2.2.1-2) 式有

$$I(\lambda) = I[\omega(\lambda)] \left| \frac{d\omega}{d\lambda} \right| = \frac{\hbar}{\pi c^3} \left(\frac{2\pi c}{\lambda} \right)^3 \frac{1}{e^{(\hbar c / \lambda) / kT} - 1} \left(\frac{2\pi c}{\lambda^2} \right), \quad (1.2.2.1-4)$$

显然, 当 (1.2.2.1-2) 式中的 $g(y)$ 取 (1.2.2.1-1) 式时, 问题即化为: 寻找 $y(x)$, 使其导数为 $p(x)$, 然后在 $[0,1]$ 区间中对变量 y 抽样得到均匀分布的随机数, 再由 $x(y)$ 关系得到对应几率密度函数 $p(x)$ 的随机抽样 x 。

实际上, 由 (1.2.1.1-5) 式给出的累积函数本身就是变换抽样的一特殊情形, $\xi(x) = y(x)$, 因为累积函数的微商 $d\xi/dx = p(x)$ 。例如, 对于 Lorentz 分布

$$p(x) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{1+x^2}, \quad (1.2.2.1-5)$$

x 取值范围为 $(-\infty, +\infty)$ 。由 (1.2.1.1-5) 式, 它的累积函数是 $\xi = 1/2 + (1/\pi) \arctan x$, 因此在 $[0,1]$ 区间中抽样得随机数 ξ 值后, 作反变换得 $x = \tan[\pi(\xi - 1/2)]$ 。

上述单变量情形可推广到多变量, 如有两个变量 x 和 y 的联合分布密度函数

为 $p(x, y)$, 欲变换至变量 u 和 v , 它们的联合分布密度函数为 $g(u, v)$ 。则(1.2.2.1-2)式推广为

$$p(x, y) dx dy = g(u, v) du dv = g(u, v) \left| \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \right| dx dy, \quad (1.2.2.1-6)$$

$$p(x, y) = \left| \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \right| g(u, v)$$

取联合分布密度函数 $g(u, v)$ 为均匀分布:

$$g(u, v) = \begin{cases} 1, & \text{if } 0 \leq u \leq 1, 0 \leq v \leq 1 \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases}, \quad (1.2.2.1-7)$$

则任务变为寻找变换式 $x = x(u, v)$, $y = y(u, v)$, 以使 $p(x, y) = \left| \partial(u, v) / \partial(x, y) \right|$, 对均匀随机变量 (u, v) 进行抽样, 代入变换式得 x 和 y 的抽样。

1.2.2.2 Box-Muller 法

Box-Muller 法是针对 Gauss 正态几率分布的抽样:

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-(x-\bar{x})^2/2\sigma^2}, \quad (1.2.2.2-1)$$

通过代换 $x \rightarrow \sigma x + \bar{x}$, 我们可只考虑简单形式的分布

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2}. \quad (1.2.2.2-2)$$

现在我们试图通过一两维联合分布的抽样获得该一维分布的抽样。令极角坐标系下的角度为 $2\pi v$, 半径为 $\sqrt{-2\ln u}$, u 和 v 都是 $[0, 1]$ 区间中的均匀分布的随机抽样, 则变换关系式为

$$x = \sqrt{-2\ln u} \cos 2\pi v, \quad y = \sqrt{-2\ln u} \sin 2\pi v, \quad (1.2.2.2-3)$$

可得反变换

$$u = \exp\left\{-\frac{(x^2 + y^2)}{2}\right\}, \quad v = (2\pi)^{-1} \tan^{-1}(y/x), \quad (1.2.2.2-4)$$

和 Jacobi 行列式

$$\left| \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \right| = \frac{1}{2\pi} e^{-(x^2 + y^2)/2} = p(x) p(y) = p(x, y), \quad (1.2.2.2-5)$$

即两维分布正为两个独立分布之积。因为满足(1.2.2.1-6)式, 所以由(1.2.2.2-3)式得到的抽样 x 或 y 都满足正态分布。可见, 为了得到满足一个复杂分布的随机抽样, 这里用了两个满足简单分布的随机数。

1.2.2.3 球面上的均匀分布

应用中经常遇到求在圆环（二维）或球面（高维）上均匀分布的抽样问题，当然最简单的是用极坐标或球坐标对角度进行抽样，然后再用坐标变换变到直角坐标下。例如，二维时首先取极角 $\phi \in (0, 2\pi)$ 的均匀分布抽样，再计算 $x = r \cos \phi$ 和 $y = r \sin \phi$ 。但是，三角函数的计算耗时较多，一般不希望采用这样的抽样方式，因此，可用以下的代数方法：

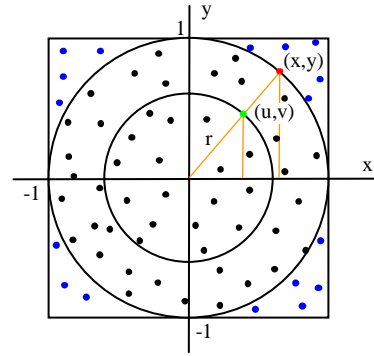


图 1.2.2.3-1 圆环上的均匀抽样，黑点是有效点，蓝点不符合要求被舍去。对于一个有效点绿点 (u, v) ，内圆环半径为 r ，抽样得到圆环上的红点 (x, y) 。

圆环上的均匀抽样：(1) 随机抽样一对均匀分布的随机数， $(u, v) \in [-1, 1]$ ；(2) 计算 $r^2 = u^2 + v^2$ ，如果 $r^2 > 1$ 则重新抽样直至 $r^2 \leq 1$ ；(3) 则 $x = u/r, y = v/r$ 。 (1.2.2.3-1)

该抽样方法由图 1.2.2.3-1 可以直观理解。按此方式需要 2 个均匀随机数抽样，而且在第二步中可能舍去不符合要求的抽样，抽样效率为 $\pi/4$ 。即使这样，计算的效率仍较计算三角函数的为高。还可将该抽样步骤应用到 Gauss 分布抽样的 Box-Muller 法中以取代三角函数运算，则第三步将 (1.2.2.2-3) 式替换为：

$$x = (u/r)\sqrt{-2\ln r^2}, \quad y = (v/r)\sqrt{-2\ln r^2}。 \quad (1.2.2.3-2)$$

可将上述方法推广到高维情况下。如求三维球面上分布的 Marsaglia 方法为：

(1) 随机抽样一对均匀分布的随机数， $(u, v) \in [-1, 1]$ ；(2) 计算 $r^2 = u^2 + v^2$ ，如果 $r^2 > 1$ 则重新抽样直至 $r^2 \leq 1$ ；(3) 得

$$x = 2u\sqrt{1-r^2}, \quad y = 2v\sqrt{1-r^2}, \quad z = 1-2r^2。 \quad (1.2.2.3-3)$$

4 维超球面上分布的 Marsaglia 方法为：(1) 随机抽样一对均匀分布的随机数 $(y_1, y_2) \in [-1, 1]$ ，直至满足 $r_1^2 = y_1^2 + y_2^2 \leq 1$ ；(2) 随机抽样一对均匀分布的随机数 $(y_3, y_4) \in [-1, 1]$ ，直至满足 $r_2^2 = y_3^2 + y_4^2 \leq 1$ ；(3) 得

$$x_1 = y_1, \quad x_2 = y_2, \quad x_3 = (y_3/r_2)\sqrt{1-r_1^2}, \quad x_4 = (y_4/r_2)\sqrt{1-r_1^2}。 \quad (1.2.2.3-4)$$

1.2.3 舍选抽样法

1.2.3.1 一般形式

采用直接抽样法和变换抽样法经常遇到很大困难，主要是各种解析表达式不易给出，甚至密度分布函数本身就是以数值表的形式给出的，例如，如何用实验测出的微分散射截面对散射角进行抽样。这些问题正是 Monte Carlo 方法开创者在使用 ENIAC 和 MANIAC 掷骰子时所考虑的，von Neumann 发展了一个简单而实用的方法，即舍选法，它不需要计算累积函数。

舍选法的一般数学形式是，设 $g(x, y)$ 为任意 2 维联合分布几率密度函数， $h(x)$ 是任意函数，则对于可以表示成如下积分形式的分布，

$$p(x) = \frac{\int_{-\infty}^{h(x)} g(x, y) dy}{\int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{h(x)} g(x, y) dy}, \quad (1.2.3.1-1)$$

它的舍选方法是：(1) 由 $g(x, y)$ 产生一对随机抽样值 (ξ_x, ξ_y) ，(如取 $[0, 1]$ 区间中的均匀分布的随机抽样 (ξ_1, ξ_2))，由下式即直接抽样法规则进行抽样)：

$$\xi_1 = \int_{-\infty}^{\xi_x} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy g(x, y), \quad \xi_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{\xi_y} dy g(x, y); \quad (1.2.3.1-2)$$

(2) 判断条件 $\xi_y \leq h(\xi_x)$ 是否成立。否，则返回 (1)；(3) 是，则取 ξ_x 为 $p(x)$ 的随机抽样。

von Neumann 在建立舍选抽样法原理的同时，给出了一个著名的例子，即对 (1.2.1.1-10) 式中余弦分布 $p(x) = (\pi\sqrt{1-x^2})^{-1}$ 的抽样。作替换： $\xi = \xi_1 \in [0, 1]$ ， $\eta = 2\xi_2 - 1 \in [-1, 1]$ 。由于 η 是在 $[-1, 1]$ 区间内均匀分布的，故 (ξ, η) 的联合分布几率密度函数为 $p(\xi, \eta) = 1/2$ 。定义

$$\begin{cases} x = \frac{\xi^2 - \eta^2}{\xi^2 + \eta^2}; \\ y = \xi^2 + \eta^2, \end{cases} \quad (1.2.3.1-3)$$

$$\begin{cases} \xi = \sqrt{y(1+x)/2}; \\ \eta = \pm\sqrt{y(1-x)/2}, \end{cases} \quad (1.2.3.1-4)$$

则 (x, y) 的联合分布几率密度函数为，

$$g(x, y) = p(\xi, \eta) \left| \frac{\partial(\xi, \eta)}{\partial(x, y)} \right| = \frac{1}{2} \left| \frac{\partial(\xi, \eta)}{\partial(x, y)} \right| = \frac{1}{4\sqrt{1-x^2}}, \quad (1.2.3.1-5)$$

故 (1.2.3.1-3) 式得到的 (x, y) 是 $g(x, y)$ 的随机抽样。与 (1.2.1.1-10) 式比较得，

$$p(x) = \frac{4}{\pi} \int_0^1 g(x, y) dy. \quad (1.2.3.1-6)$$

它对应于 (1.2.3.1-1) 式中取 $h(x) = 1$ ，因此有舍选方法：由 (1.2.3.1-3) 式得到 $g(x, y)$ 的随机抽样 (x, y) ，判断 $y \leq h(x) = 1$ 是否成立，否则舍，是则取。 x 是 $\cos \varphi$ 的抽样，同时可得，

$$\cos \varphi = \frac{\xi^2 - \eta^2}{\xi^2 + \eta^2}, \quad \sin \varphi = \frac{2\xi\eta}{\xi^2 + \eta^2}. \quad (1.2.3.1-7)$$

1.2.3.2 简单分布

简单分布是指，密度分布函数 $p(x)$ 定义在有限区域 $[a, b]$ 内且是有界的，设

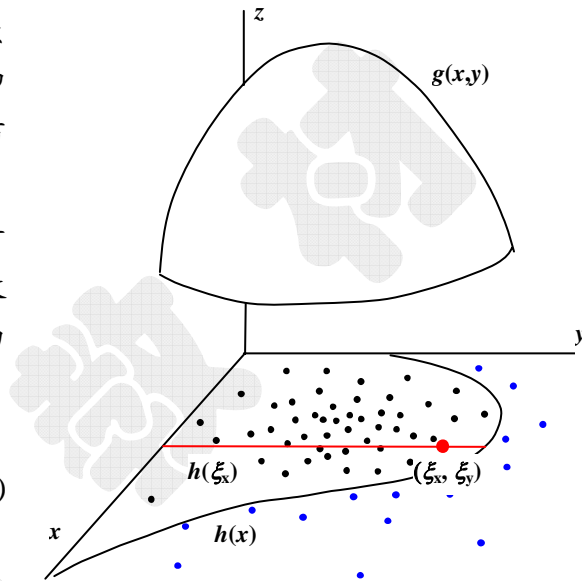


图 1.2.3.1-1 舍选抽样的几何表示。黑点是有效点，蓝点不符合要求被舍去。红点 (ξ_x, ξ_y) 是一个待判断的点：当满足 $\xi_y < h(\xi_x)$ 时，该点被选取， ξ_x 成为 $p(x)$ 的一个抽样。

M 为上限, 则 (1.2.3.1-1) 式中可取 $h(x) = p(x)$, 以及:

$$g(x, y) = \begin{cases} 1/(b-a)M, & \text{if } a \leq x \leq b, 0 \leq y \leq M \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases} \quad (1.2.3.2-1)$$

按照舍选方法的一般形式得: (1) 产生一对 $[0, 1]$ 区间中均匀分布的随机抽样值 (ξ_1, ξ_2) , 由 $g(x, y)$ 得抽样表示式 $\xi_1 = (\xi_x - a)/(b-a)$, $\xi_2 = \xi_y/M$; (2) 判断条件 $M\xi_2 \leq p(a+(b-a)\xi_1)$ 是否成立, 否, 则舍; (3) 是, 则取 $x = a+(b-a)\xi_1$.

此时抽样的几何直观 (图 1.2.3.2-1) 可视为, 以曲线 $p(x)$ 的最大值作一直线 $y = M$, 它和线段 $x = a$ 和 $x = b$ 以及 $y = 0$ 构成一矩形面积, 在此面积内产生一对随机抽样点 $(a+(b-a)\xi_1, \xi_2 M)$ 作为点的 (x, y) 坐标, 然后判断点是否落在曲线 $p(x)$ 下方围住的面积中, 若是的话则取此 x 值。显然, $p(x)$ 越大, x 被选中的几率也越大, 这是因为, x 的取值落在区间 $(x, x+dx)$ 内的概率等于面积比, $p(x)dx / \int_a^b p(x)dx = p(x)dx$, 故以此抽样步骤得到的随机数满足分布 $p(x)$ 。

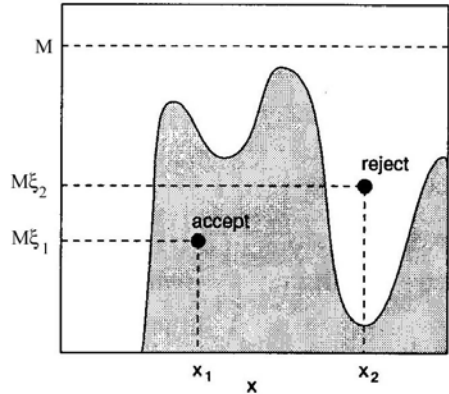


图 1.2.3.2-1 舍取法的示意图。

例如, β 分布是一连续型分布, 其特殊情形为

$$p(x) = 2x, 0 \leq x \leq 1, \quad (1.2.3.2-2)$$

根据直接抽样得到 $x = \sqrt{\xi}$ 。根据舍选法, $M = 2$, 则有条件判断式, $\xi_2 < \xi_1$, 成立时取 $x = \xi_1$, 抽样效率为 0.5, 但由于 ξ_1 与 ξ_2 的等价性, 可取 $x = \max(\xi_1, \xi_2)$, 抽样效率为 1。

显然, 当曲线 $p(x)$ 呈尖峰形状时, 抽样效率很低。这时需要把变换抽样与舍选法结合起来, 将上面的 $y = M$ 直线改为一个形状已知且是可积分的函数, 曲线形状与 $p(x)$ 类似但处处比 $p(x)$ 大: $F(x) > p(x), a \leq x \leq b$, $F(x)$ 称为比较函数 (图 1.2.3.2-2)。在比较函数的面积区内产生随机点 (x_0, y_0) , 由反函数法推出 $\xi_x = \xi_x(\xi_1)$ (此时 ξ_x 不是在 $[a, b]$ 区间内均匀分布的, 而是按权重 $F(x)$ 的大小分布的), 即

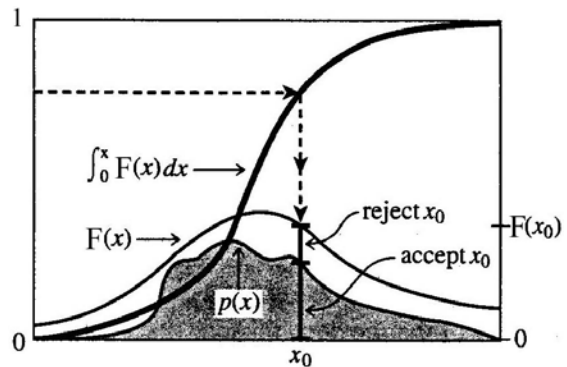


图 1.2.3.2-2 采用比较函数舍取法的示意图。

$$\xi_1 = \int_a^{\xi_x} F(x)dx / \int_a^b F(x)dx, \quad \xi_y = \xi_2 F(\xi_x), \quad (1.2.3.2-3)$$

对于较大的 $F(\xi_x)$, 由此得到的 y 轴上的各个 ξ_y 点分布较稀疏, 但 x 轴方向上 ξ_x 处附近点的分布较密, 因此单位面积内 (ξ_x, ξ_y) 点的分布仍是均匀的, 且全部落在 $F(x)$ 曲线下的面积内。如果该点在 $p(x)$ 的面积区内, 即 $\xi_y < p(\xi_x)$, 则取 ξ_x ,

否则舍去该点。比较函数的具体形式不影响抽样的准确性，但抽样效率即有效选取的点数与 F 的面积比，与 $F(x)$ 的形状有关。实用上，为避免选用何种解析比较函数 $F(x)$ 的困难，可用分段阶梯函数 (图 1.2.3.2-3)：

$$F(x) = \begin{cases} M_1 = \max f(x), & x \in [a, x_1] \\ M_2 = \max f(x), & x \in [x_1, x_2] \\ \dots\dots \end{cases} \quad (1.2.3.2-4)$$

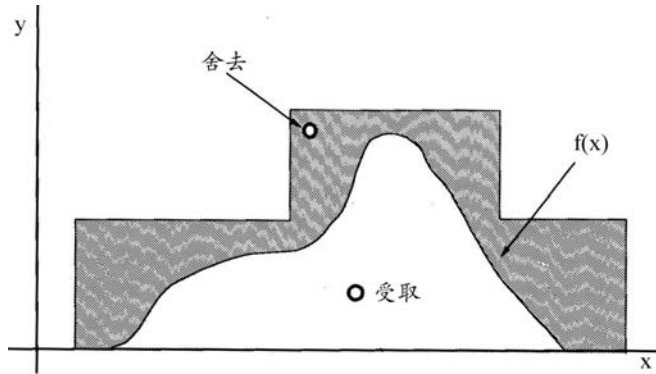


图 1.2.3.2-3 采用阶段函数舍取法的示意图。

[作业]：自设两个解析形式的函数 $p(x)$ 和 $F(x)$ ，取 x 是均匀分布的，即 $x = a + (b-a)\xi_1$ ， $y = \xi_2 F(x)$ 。推导舍选抽样的判断条件，并与 (1.2.3.2-3) 式对照，数值验证两者是否等价，即离散取值 x_i 的归一化频数分布 n_i 直方图是否与曲线 $p(x)$ 相同。

1.2.3.3 乘分布

乘分布的一般形式是 $p(x) = h(x)q(x)$ ，其中： $\int_{-\infty}^{+\infty} q(x) dx = 1$ ， $h(x)$ 的上界是 M ，在 (1.2.3.1-1) 式中可取

$$g(x, y) = \begin{cases} q(x)/M, & \text{if } 0 \leq y \leq M \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases} \quad (1.2.3.3-1)$$

按照舍选方法的一般形式有：(1) 产生服从分布 $q(x)$ 的随机抽样 ξ_x (如由直接抽样法得到 $\int_{-\infty}^{\xi_x} q(x) dx = \xi_1$ ， ξ_1 是 $[0, 1]$ 区间中均匀分布的随机数)；(2) 另外再产生一个 $[0, 1]$ 区间中均匀分布的随机抽样值 ξ_2 ，判断条件 $M\xi_2 \leq h(\xi_x)$ 是否成立。否，则舍；(3) 是，则取 $x = \xi_x$ 。

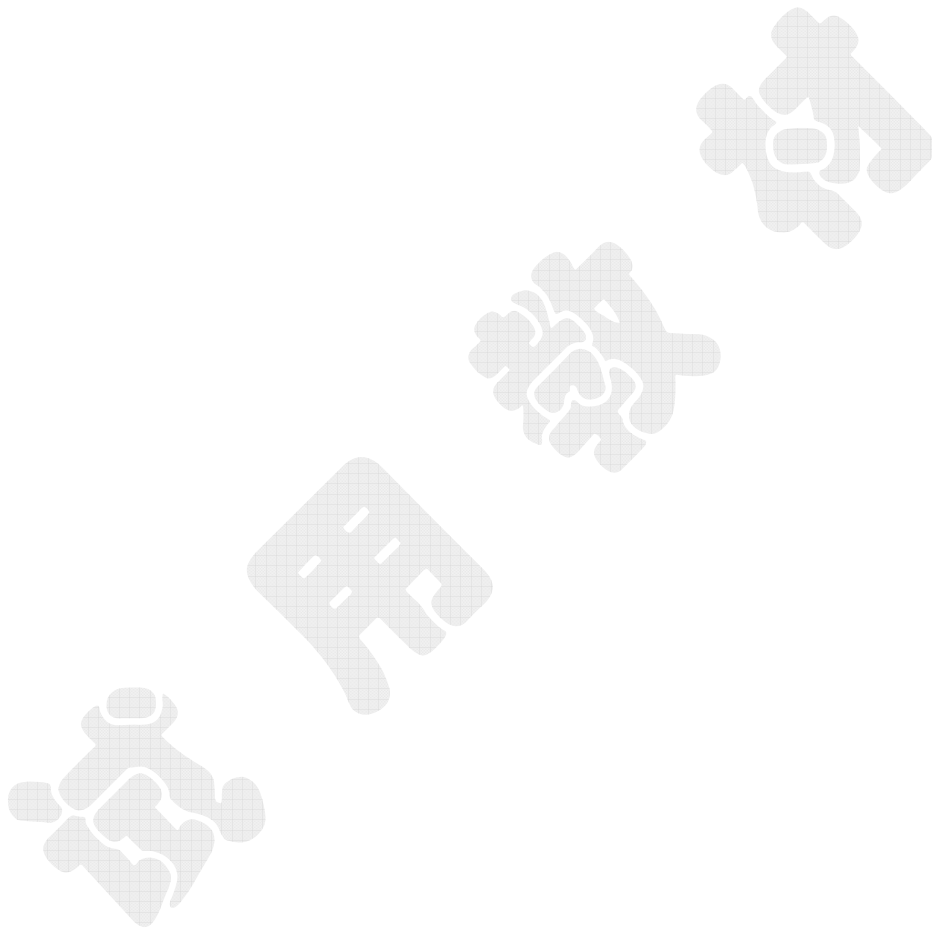
例如，统计物理中的 Maxwell 分布是一连续型分布，

$$p(x) = \frac{2\beta^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{x} e^{-\beta x}, \quad x \geq 0, \quad (1.2.3.3-2)$$

取 $q(x) = \alpha \exp(-\alpha x)$ ， $\alpha = 2\beta/3$ ，则 $h(x) = p(x)/q(x) = 3\sqrt{\beta x/\pi} \exp(-\beta x/3)$ ，可求得当 $x = \alpha^{-1}$ 时 $h(x)$ 有最大值， $M = h(\alpha^{-1}) = 3^{3/2}/\sqrt{2\pi e}$ 。因为 $q(x)$ 是指数分布 (1.2.1.1-8) 式，它的抽样值是 $\xi_x = -\alpha^{-1} \ln \xi_1$ ，代入到条件判断式 $M\xi_2 \leq h(\xi_x)$ 中后得， $\xi_2^2 \leq -e\xi_1 \ln \xi_1$ ，该式成立时则取 $x = -\alpha^{-1} \ln \xi_1$ 。

参考文献

- [1] 裴鹿成、张孝泽,《蒙特卡罗方法及其在粒子输运问题中的应用》(科学出版社, 1980年)(第六章-第八章详细叙述各种抽样方法,并有实例说明)
- [2] G. Marsaglia, Ann. Math. Stat. **43/2** (1972) 645. (球面上均匀分布的抽样)



§1.3 定积分的计算

1.3.1 简单抽样

1.3.1.1 掷石法

某一艺人为了复制《清明上河图》，首先要统计图里出现的众多人物和动物及物品数量，于是他采用了掷石法，在图中的每个人物头像上放一个石子，放完后将石子归拢数数。假设我们要计算地图上某个区域的面积，可以均匀的在包围此区域的一个方框里撒上小石子，待计算面积与正方形面积之比即为该区域中的石子数目与总数之比。显然，石子越小，撒的数目越多越均匀，则求得的面积越准确。这就是用 Monte Carlo 方法计算定积分的原理，因为 $f(x)$ 的定积分值即为曲线下的面积值，

$$S = \int_a^b f(x) dx \approx S_0 (n/N), \quad (1.3.1.1-1)$$

这里的 S_0 为方形区域的面积， N 是总点数， n 是掷入 $f(x)$ 下面积区域中的点数，该方法从原理上与舍取抽样法是一致的。

例如，用 Monte Carlo 方法求 π 值。产生一对在 $[-1, 1]$ 区间中均匀分布的随机数作为点的坐标 (x, y) 值，判断条件 $x^2 + y^2 \leq 1$ 是否成立，成立则计数 n 值，当总点数 N 足够大时，

$$\pi/2^2 = \lim_{N \rightarrow \infty} (n/N).$$

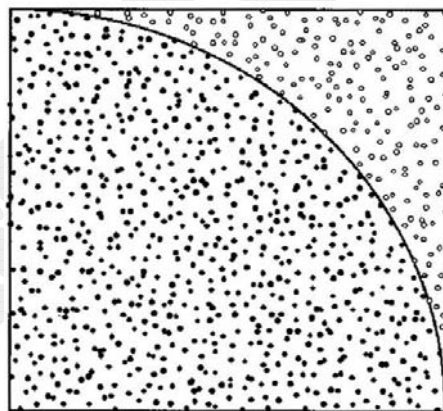


图 1.3.1.1-1 采用掷石法求 π 值。

1.3.1.2 平均值法

各种定积分的数值计算方法中，都要在按某种方式固定划分的网格上算出 $f(x_i)$ 值，而采用 Monte Carlo 方法计算时， x_i 可以是在 $[a, b]$ 区间中均匀随机选取的。根据积分的平均值定理（图 1.3.1.2-1），

$$\int_a^b f(x) dx = (b-a) \langle f \rangle, \quad (1.3.1.2-1)$$

而平均值又可从下式得到

$$\langle f \rangle \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i), \quad (1.3.1.2-2)$$

故有

$$\int_a^b f(x) dx \approx \frac{(b-a)}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i), \quad (1.3.1.2-3)$$

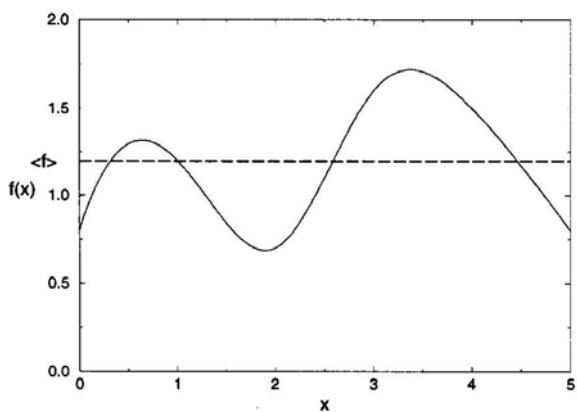


图 1.3.1.2-1 平均值法下，曲线 $f(x)$ 下的面积与直线 $\langle f \rangle$ 下的面积相同。

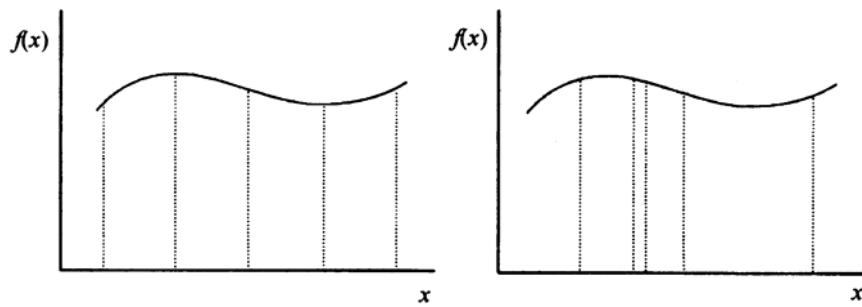


图 1.3.1.2-2 等间距数值积分 (左) 与 Monte Carlo 积分 (右) 的比较。

此式与矩形公式是一样的,不同的是,这里的 $(b-a)/N$ 不是等间距网格宽度,而是对随机选取的 x_i 点所取的常数权重因子(图 1.3.1.2-2)。在简单抽样中,我们由均匀分布中选取随机数,并不考虑被积函数的具体情况。因此,被积函数的极大处和极小处有相同的抽样权重,而对积分贡献较大的更多在函数值较大处,故直观上就可以看出,非权重的简单抽样效率较低。即为了获得较高计算结果的精度,需要大量的抽样。

1.3.1.3 中心极限定理与误差

概率论中的大数法则和中心极限定理是 Monte Carlo 方法应用于统计计算的基础。大数法则说,如随机量序列 $\{f_i\}$ 有期待值 μ 存在,则

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f_i \rightarrow \mu, \quad (1.3.1.3-1)$$

这里的期待值可视为: $\mu = (b-a)^{-1} \int_a^b f(x) dx$,则(1.3.1.3-1)式等同于(1.3.1.2-3)。

中心极限定理指出了当 N 有限时,平均值(1.3.1.2-2)式的误差分布。即

$$P \left\{ \left| \frac{\langle f \rangle - \mu}{\sigma_f / \sqrt{N}} \right| < \beta \right\} \rightarrow \Phi(\beta), \quad (1.3.1.3-2)$$

其中的 $\Phi(\beta)$ 是 Gauss 正态分布。因此可得,

$$\sigma_s = \left| \langle f \rangle - \mu \right| \propto \frac{\sigma_f}{\sqrt{N}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sqrt{\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2}, \quad (1.3.1.3-3)$$

式中, σ_f 是函数 $f(x)$ 的标准偏差, σ_s 是积分值的标准偏差。

上式体现了 Monte Carlo 计算积分的两个重要方面:(1) σ_s 随 $1/\sqrt{N}$ 变化,即当样本点增加100倍时误差缩小10倍,反过来说,要达到一定的计算精度,必须以平方的方式增加总样本点数,这是 Monte Carlo 计算的一个固有弱点,即和其它积分数值计算方法相比收敛速度慢。但这只限于低维情形,在高维积分和奇异积分下, Monte Carlo 方法有巨大的优势。(2) 当 σ_f 小即函数平坦时,计算精度可以提高。极限情况下,对于常数 $f(x)$,只取一点就可得到积分值。另一极限情况下,对于 $\delta(x)$ 函数,只有很少的样本点能被选中,误差将非常大。这两点并不仅限于积分,对其他 Monte Carlo 应用也是如此,因为在中心极限定理中可取相应问题的期待值和标准偏差。

1.3.1.4 多重定积分

Monte Carlo 方法真正的威力在于应用于多重积分。设想一个物理系统由相互作用的多个粒子组成，如凝聚态物质中的原子、原子中的电子，而每个粒子都可以有几个自由度，要描述这个系统就要涉及高维的积分。如对 m 个原子组成的气体，经典配分函数是

$$Z = \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_m \exp\left\{-\beta \sum_{i<j} U(r_{ij})\right\}, \quad (1.3.1.4-1)$$

这里的 $\beta = (k_B T)^{-1}$ 代表温度， $U(r_{ij})$ 是两体相互作用势。这个式子要用其他任意一种数值积分计算方法都是不可能算出的，除非 m 相当小时。假设每个坐标取 10 个点，总共将有 10^{3m} 个网格点，对于 $m=20$ ，如用万亿次计算机进行计算的话，需要 10^{48} 秒（约为宇宙年龄的 10^{29} 倍）。

因此，对于高维的多重积分不应采用固定网格法。现在用简单抽样的 Monte Carlo 方法，则 (1.3.1.2-3) 式推广成为

$$\int_{a_1}^{b_1} dx_1 \int_{a_2}^{b_2} dx_2 \dots \int_{a_n}^{b_n} dx_n f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{N} \left[\prod_{j=1}^n (b_j - a_j) \right] \sum_{i=1}^N f(x_{i_1}, x_{i_2}, \dots, x_{i_n}), \quad (1.3.1.4-2)$$

其中对每个坐标的抽样值是在相应的区间范围内均匀抽取的。

对于固定的样本数 N 值，Monte Carlo 方法给出的误差 $\sim 1/\sqrt{N}$ ，而对于固定网格点法，由于每一维上的平均点数为 $N^{1/d}$ ，因此误差 $\sim N^{-1/2d} > 1/\sqrt{N}$ ，当多重积分的维数 $d > 4$ 时，几乎没有其他数值计算方法可以超过 Monte Carlo 方法。

在实际计算时如何选取 N 值是根据被积函数的性质和要求的精度确定的，通常要比较不同 N 值下的结果，看它们的差异再确定需要增加的 N 值。

如果积分中的被积函数不光滑时，如配分函数 (1.3.1.4-1) 式中的势能变化急剧时，则用目前的非权重简单抽样 Monte Carlo 方法得到的精度可能很差，如图 1.3.1.4-1 中有一些极大值区域没有被随机抽出。统计力学中 Boltzman 分布函数在相空间的大部分区域其值都是很小的，真正有贡献的区域范围很窄。简单抽样中如果要提高精度，必须增大抽样量。这种办法是不可取的，因为这样的计算效率很低。引入带权重的重要抽样法，将既可以保证计算精度又有很高的效率。

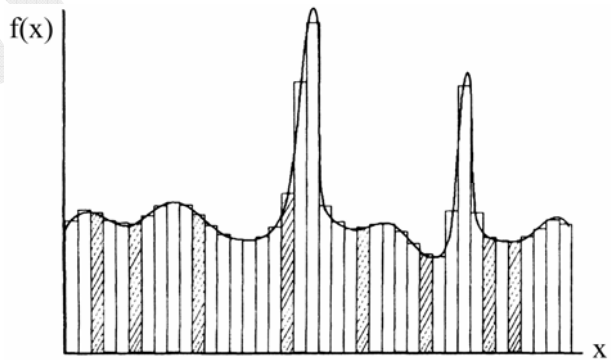


图 1.3.1.4-1 简单抽样求解积分时可能使得积分近似程度较差，图中的阴影区表示 Monte Carlo 随机抽样的取值。

统计力学中 Boltzman 分布函数在相空间的大部分区域其值都是很小的，真正有贡献的区域范围很窄。简单抽样中如果要提高精度，必须增大抽样量。这种办法是不可取的，因为这样的计算效率很低。引入带权重的重要抽样法，将既可以保证计算精度又有很高的效率。

[作业]: 用 Monte Carlo 方法计算任意 d 维空间中的单位超球体积。球面方程为 $\sum_{i=1}^d x_i^2 = 1$ ，要求精度为 1%。

1.3.1.5 提取法

由于 σ_s 正比于 σ_f , 因此将被积函数变为平坦还可以有效地提高 Monte Carlo 方法的精度, 因此发展了几种抽样技巧以减小方差, 包括提取法和重要抽样法。对于一维积分, 设我们能够构造一个与被积函数 $f(x)$ 形状相似的函数 $g(x)$, 且它的积分值已知,

$$|f(x) - g(x)| < \varepsilon, \quad \int_a^b g(x) dx = J. \quad (1.3.1.5-1)$$

在提取法中, 我们可以运用上面所述的 Monte Carlo 方法于一个较为平坦的被积函数 $f(x) - g(x)$,

$$\int_a^b f(x) dx = \int_a^b \{f(x) - g(x)\} dx + J. \quad (1.3.1.5-2)$$

1.3.1.6 奇异积分

奇异积分是指在积分限内被积函数有发散点的情形, 尽管在奇点上被积函数是无穷大, 但积分值可以是有限的, 如 $\int_0^1 dx/\sqrt{1-x^2} = \pi/2$ 中的被积函数在上限处是发散的。在数值计算方法中, 奇点必须避开, 但因为奇点附近的贡献是相当大的, 不可忽略, 因此要尽可能的逼近奇点, 这在固定网格划分形式下的其它数值方法中是很难做到的, 但用 Monte Carlo 方法就比较容易, 这是因为, 随机选取的 x 恰为奇点的可能性不大, 还可以在包含奇点的附近选择一非常小的排斥区域以避开奇点。不过, 简单抽样的效率很低。

1.3.2 重要抽样

1.3.2.1 重要抽样方法

与提取法中的减法相比, 实用中更为有效的重要抽样法中采用的是除法。设有一个几率分布 $g(x)$ 与 $f(x)$ 形状相似,

$$f(x)/g(x) \sim 1, \quad \int_a^b g(x) dx = 1, \quad (1.3.2.1-1)$$

则积分可写成,

$$\int_a^b f(x) dx = \int_a^b \frac{f(x)}{g(x)} g(x) dx, \quad (1.3.2.1-2)$$

如果 x 在 $[a, b]$ 区间内的随机抽样不是均匀选取的, 而是按照几率分布 $g(x)$ 选取的 (图 1.3.2.1-1), 则重要抽样法下的 Monte Carlo 积分为

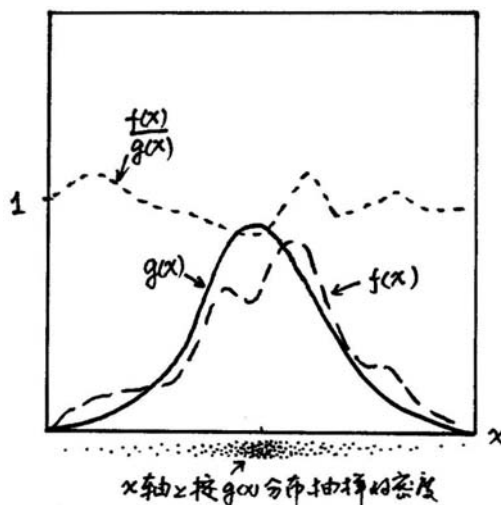


图 1.3.2.1-1 重要抽样法的示意图。

$$\int_a^b f(x) dx = \langle f/g \rangle \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{f(x_i)}{g(x_i)}. \quad (1.3.2.1-3)$$

注意几率分布 $g(x)$ 应该满足 (1.2.1.1-6) 式, 即有:

$$\int_a^b g(x) dx = 1, \quad g(x) > 0, \quad (1.3.2.1-4)$$

$$dP(x \rightarrow x+dx) = g(x) dx,$$

对于 $[a, b]$ 区间内的均匀分布, 显然应该有 $g(x) = 1/(b-a)$, 带入 (1.3.2.1-3) 后返回到 (1.3.1.2-3) 式。

例: 我们可以用 $g(x) = \lambda^{-1} e^{-x/\lambda}$ 来消除积分中的指数因子, 把它作为抽样的权重因子, 因此被积函数变化放慢, 计算误差将减小。由 (1.2.1.1-7) - (1.2.1.1-9) 式, 可用重要抽样法计算下面的积分

$$\int_0^{\infty} e^{-x/\lambda} f(x) dx = \lambda \int_0^{\infty} f(x) g(x) dx \approx \frac{\lambda}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i), \quad (x_i = -\lambda \ln R_i). \quad (1.3.2.1-5)$$

1.3.2.2 权重 Monte Carlo 积分

在 (1.3.2.1-2) 式中作变量代换, $x \leftrightarrow y$, 其中选择 y 是在 $[0, 1]$ 区间中的均匀分布的, 满足 (1.2.2.1-1) 式, 利用 (1.2.2.1-2) 式, 即

$$dy = g(x) dx, \quad y = \int_a^x g(x') dx', \quad (1.3.2.2-1)$$

显见 $y(x)$ 即为累积函数 (1.2.1.1-5) 式, 则得

$$\int_a^b f(x) dx = \int_a^b \frac{f(x)}{g(x)} g(x) dx = \int_0^1 \frac{f(y)}{g(y)} dy, \quad (1.3.2.2-2)$$

上式对 y 的简单抽样即为 (1.3.2.1-3) 式。可见, 重要抽样法的精神是: 将随机变量 x 变换为另一随机变量 y , 而变换关系 $y(x)$ 是表征被积函数 $f(x)$ 曲线变化特征的 $g(x)$ 的累积函数, 对 y 的简单抽样就是对 x 带权重 $g(x)$ 的抽样。

更一般地, 如选择的 $g(x)$ 本身不是归一化的, $c = \int_a^b g(x) dx$, 则归一化步骤相当于将 (1.3.2.2-2) 式的上下限作一简单的替换:

$$\int_a^b f(x) dx = \int_0^c \frac{f(y)}{g(y)} dy, \quad (1.3.2.2-3)$$

其中对 y 的抽样是在 $[0, c]$ 区间。

例如, 计算积分

$$I = \int_0^1 \exp(-x/2) dx, \quad (1.3.2.2-4)$$

该式当然可以解析算出, 这里我们主要用该例说明重要抽样法的求解过程。式中的指数项随 x 增加而迅速减小, $g(x)$ 必须是另一有相同行为的函数, 我们用指

数函数在 $x=0$ 附近的渐近展开来近似: $g(x) = 1 - x/2 + x^2/8 - x^3/48 \dots \approx 1 - x/2$, 它在积分区间内是正的:

$$y(x) = \int_0^x (1 - x'/2) dx' = x - x^2/4 \Rightarrow x = 2(1 \pm \sqrt{1-y}), \quad (1.3.2.2-5)$$

考虑到 $y(0)=0$, 故上式中括号内应取负号, 即 $x = 2(1 - \sqrt{1-y})$, 原积分写成:

$$I = \int_0^{3/4} dy \exp[-(1 - \sqrt{1-y})] / \sqrt{1-y}, \quad (1.3.2.2-6)$$

[作业]: 设权重因子 $g(x) = e^{ax}$, 用重要抽样法计算积分 $\int_0^\pi (x^2 + \cos^2 x)^{-1} dx$, 并求使 σ_f 最小的 a 值。

参考文献

- [1] 裴鹿成、张孝泽, 《蒙特卡罗方法及其在粒子输运问题中的应用》(科学出版社, 1980年)(第六章 - 第八章详细叙述各种抽样方法, 并有实例说明)

§1.4 随机行走与生长问题

1.4.1 随机行走

将随机性引入到物理实在的模型中的想法可以追溯到古希腊时代, Epicurean (伊壁鸠鲁) 就认为原子的无规运动源于单独的原子没有什么理由就可以偏离直线而游荡, 这种观点理所当然地受到其他持有决定论或因果性观念的学者的反对。按现代的观点, 我们对物理世界随机性的认识是这样的: 在建立物理实在的模型时, 可以暂时只考虑一个小的物理子系统, 但这个子系统的边界可以受系统外部的力、场和碰撞的影响。为了避免在描述中包含大的物理系统和多自由度, 我们用一个适当选择的“偶然”力、场和碰撞等物理量来代替外部自由度对子系统施加的影响, 这就是物理中引入随机性思想的基础。

谈到随机 (stochastic) 人们经常想到统计 (statistical), 但这是两个不同的概念。古罗马的地区行政长官称为 stisticus, 他的职责就是日常的无序状态中析取规律性, 如麦子的产量等, 这类的工作正是统计学家所做的事情, 即从一大堆杂乱的数据中提取关键参数, 如平均值、标准偏差等。然而, 随机意味无规或任意, 在随机方法中我们是利用无规性来做事情, 如试验系统的所有可能状态, 这和统计学做的是相反的两样事情。

1.4.1.1 Brown 运动

1827年植物学家 Brown 观察到水中的花粉等颗粒可以不停的作无规则运动, 1905年 Einstein 发表了 Brown 运动的统计理论, 推导了运动位置方差与运动时间的关系, 并且将扩散系数用粒子半径、温度、粘滞性等物理量表示。这些启发了 Perrin 在1916年进行了实验观测研究 (他于1926年由于对物质的非连续结构研究和 Avogadro 常数的计算获得了 Nobel 物理奖)。当时他是用显微镜直接观察胶粒, 并每隔30秒记录一次位置 (图1.4.1.1-1), 图中的直线段是用于将这些位置相连接的, 并不表示在30秒中它们是按直线段行走的。

由于 Brown 颗粒的质量远较液体的分子大, 我们将颗粒看成是一个巨分子, 它不停地受到周围环境中液体分子的碰撞, 这种碰撞的频率为每秒 10^{19} 次量级, 因此我们观察到的 Brown 颗粒的运动是大量碰撞的涨落的结果, 它是一种完全无规则的随机运动 (图1.4.1.1-2)。在描述 Brown 运动时, 我们将影响系统在相空间中轨迹的随机力应用于决定性运动方程, 也就是把液体分子的自由度凝缩为仅用随机力代表。

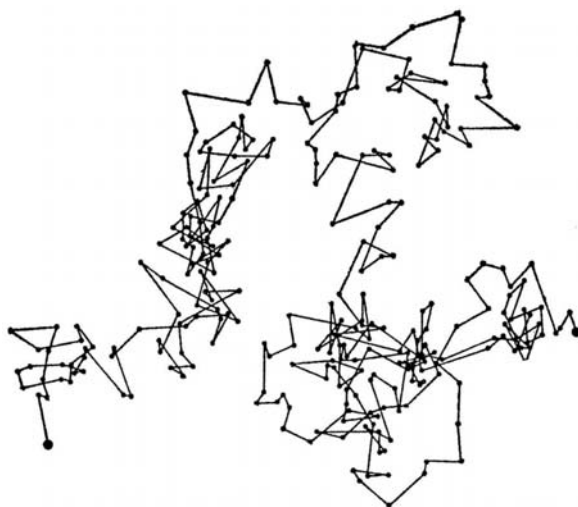


图 1.4.1.1-1 Perrin 记录的 Brown 运动轨迹。

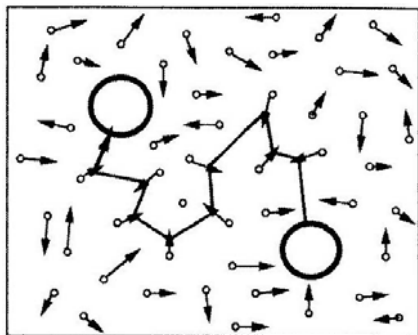


图 1.1.4.1-2 Brown 运动是大颗粒受周围小分子碰撞的涨落引起的。

设颗粒所受的阻力为 $-\alpha\mathbf{v}$ ，所受的涨落力为 \mathbf{F} ，则颗粒在水平面内 x 方向上的运动方程为

$$m\ddot{x} = F_x - \alpha\dot{x}, \quad (1.4.1.1-1)$$

这是 1907 年由 Langevin 提出的 Brown 运动方程。由

$$x\ddot{x} = \frac{d}{dt}(x\dot{x}) - \dot{x}^2 = \frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} x^2 - \dot{x}^2, \quad (1.4.1.1-2)$$

(1.4.1.1-1) 式两边乘以 x 后得到 Virial (维里: 含意为力) 定理:

$$\frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} (mx^2) - m\dot{x}^2 = xF_x - \frac{1}{2} \alpha \frac{d}{dt} x^2, \quad (1.4.1.1-3)$$

将上式对颗粒总数进行平均, 得

$$\frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} \langle mx^2 \rangle - \langle m\dot{x}^2 \rangle = \langle xF_x \rangle - \frac{1}{2} \alpha \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle. \quad (1.4.1.1-4)$$

由于涨落力项是无规的, 其平均值为 0。对于速度项, 应用能量均分定理后得,

$\langle m\dot{x}^2 \rangle = k_B T$, (1.4.1.1-4) 式变为

$$\frac{d^2}{dt^2} \langle x^2 \rangle + \frac{\alpha}{m} \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = \frac{2k_B T}{m}, \quad (1.4.1.1-5)$$

方程的一般解为

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2k_B T}{\alpha} t + c_1 e^{-\alpha t/m} + c_2, \quad (1.4.1.1-6)$$

由于指数项的幂系数非常大, $\alpha/m \approx 10^7 \text{ 秒}^{-1}$, 当时间 $t > 10^{-6}$ 秒时指数项可以忽略不计, 起始点在原点时, 常数项为 0, 因此有,

$$\langle x^2(t) \rangle = 2Dt, \quad (1.4.1.1-7)$$

其中的 $D = k_B T / \alpha$ 为扩散系数。设以 τ 秒间隔测粒子的移动量, 在 t 时间内测 N 次, $t = N\tau$, 每次的位移为 Δx_i , 则总位移的平方为

$$x^2 = \left(\sum_{i=1}^N \Delta x_i \right)^2 = \sum_{i=1}^N \Delta x_i^2 + \sum_{i \neq j}^N \Delta x_i \Delta x_j, \quad (1.4.1.1-8)$$

由于 Δx_i 可正可负, 交叉项在对大量粒子取平均后为 0, 故有

$$\langle \Delta x^2 \rangle = 2D\tau, \quad (1.4.1.1-9)$$

Brown 运动的实验观测验证了这个结果。由于对于 y 方向有类似的结果, 故 (1.4.1.1-5) 式可按径向位移写成

$$\langle r^2(t) \rangle = 2Dt. \quad (1.4.1.1-10)$$

这个结果是 Brown 运动的一个重要结论：在随机运动中，每步的位移可正可负，其平均值为 0，因此对大量粒子平均后的运动首尾总位移量 $\langle x \rangle = 0$ ，但恒为正值的平方位移平均值是与时间成正比的。

1.4.1.2 一维 RW 模型

作为 Monte Carlo 模拟的初级应用，我们以随机行走问题来考察 Brown 运动。随机行走的问题最初是由 Person 在 1905 年发表于《Nature》的论文中提出的：

“一个人从 θ 点出发，沿直线走了 l 码，然后他转了一个角度后由沿第二条直线走了 l 码，他重复了 n 次这样的过程。我想求出 n 次过程后此人位于离开起始点 r 到 $r+dr$ 距离内的概率”。显见，这就是 Brown 运动问题的数学表达。

为简便起见，我们先只考虑一个粒子或醉鬼在一维格点上的行走。设从原点出发，醉鬼以几率 p 往左或以几率 $q=1-p$ 往右跨一步长 l 。我们要统计对于醉鬼系综， N 步后的总位移平均和方差。根据概率论的 Bernoulli 二项式分布可得

$$\langle x(N) \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \Delta x_i \right\rangle = \sum_{i=1}^N \Delta x_i P_i = (q-p)Nl, \quad (1.4.1.2-1)$$

$$\begin{aligned} \langle x^2(N) \rangle &= \left\langle \left(\sum_{i=1}^N \Delta x_i \right)^2 \right\rangle = \left\langle \left(\sum_{i=1}^N \Delta x_i^2 \right) \right\rangle + \left\langle \sum_{i \neq j}^N \Delta x_i \Delta x_j \right\rangle, \\ &= 4pqNl^2 + N^2l^2(q-p)^2 \end{aligned} \quad (1.4.1.2-2)$$

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \left\langle \{x(N) - \langle x(N) \rangle\}^2 \right\rangle = \langle x^2(N) \rangle - \langle x(N) \rangle^2 = 4pqNl^2. \quad (1.4.1.2-3)$$

方差表示了均值附近的散布程度。模拟时，可先只考虑 $p=q=1/2$ 的等几率和单位步长 $l=1$ 的情形，把对大量醉鬼模拟后的计算结果与理论值

$$\langle x(N) \rangle = 0, \quad \langle x^2 \rangle = \langle (\Delta x)^2 \rangle = N, \quad (1.4.1.2-4)$$

比较，结果是完全吻合的（图 1.4.1.2-1）。计算时，要注意单个醉鬼的行为是很难

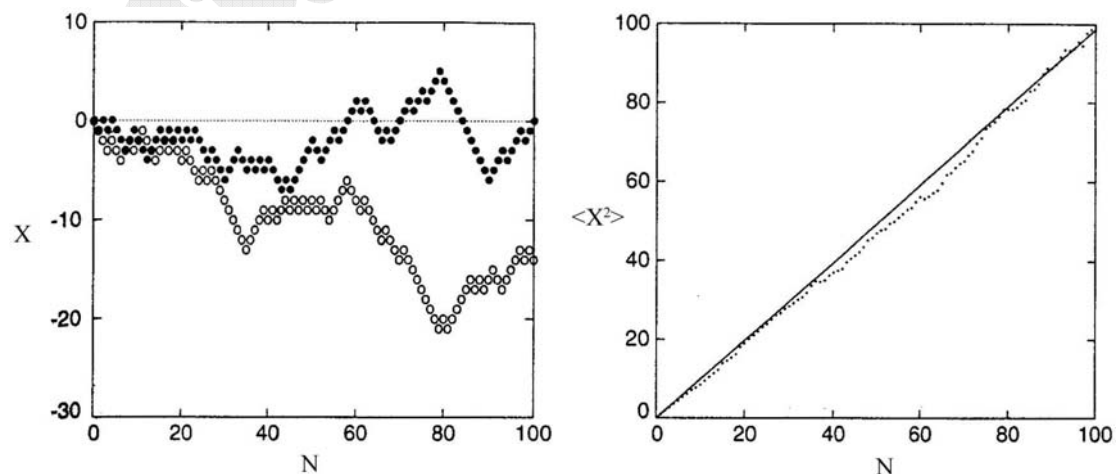


图 1.4.1.2-1 一维随机行走的模拟结果。左图显示两次不同的行走时，离原点的距离与行走步数即时间的关系。右图显示，对大量行走取平均后离原点的距离平方与行走步数成线性关系。

预测的，应该统计平均大量个数。

在这个随机行走的例子中，进行第 i 步的几率与之前的任何一步无关，因此它是 Markov 过程（其定义留待 §2.2 节详述）。特别是，由于时间 t 正比于步数 N ，方程 (1.4.1.2-4) 式正是 Brown 运动的 (1.4.1.1-7) 和 (1.4.1.1-9) 式。这个式子说明了酒鬼在喝酒前后不同的运动本质：当他以常速度奔着酒馆而去时， $x = vt$ ，离原点的距离是与时间成正比的，而当他酩酊大醉后从酒馆里出来后， $\sqrt{\langle x^2 \rangle} \propto t^{1/2}$ ，因此他离开原点的距离要比喝酒前要慢得多。

1.4.1.3 标度指数

一般情况下，随机行走前后距离的方均值为

$$\langle r^2(N) \rangle = aN^{2\nu} (1 + bN^{-\Delta} + \dots), \quad (1.4.1.3-1)$$

标度指数 ν 说明了方均根值是如何随 N 趋于无穷大的， ν 可视为相变标度律下的临界指数， Δ 是修正标度的指数（见 (1.4.1.1-6) 式）。这样，与相互作用多粒子体系中的相变情形类似，我们可定义与相变问题中的配分函数等价的物理量，

$$Z_N \propto N^{\gamma-1} q_{\text{eff}}^N, \quad (1.4.1.3-2)$$

它描述格点上不同的随机行走数目随行走步数的变化关系， q_{eff} 是有效坐标数。对不同的随机行走方式（维度和规则）有不同的指标 ν 和 γ ，因此可以把随机行走模型按照标度律进行分类。可见，纯几何的描述与相变之间有唯象的联系。

对于上面的随机行走问题来说，醉鬼可以任意走而没有限制。对于这个 RW (Random Walk) 模型，在 d 维空间中，有 $\nu = 1/2$, $\gamma = 1$ 。

[作业]: 模拟二维上的随机行走运动，推导 (1.4.1.3-1) 式中的临界指数 ν : (1) 设极角 θ 是在 $[0, 2\pi]$ 内均匀分布的， $\Delta x = \cos \theta$, $\Delta y = \sin \theta$; (2) Δx 和 Δy 是在 $[-\sqrt{2}, \sqrt{2}]$ 内均匀分布的; (3) 随机选择 (N,E,S,W) 方向; (4) 随机选择 (N,NE,E,SE,S,SW,W,NW) 方向; (5) 三角网格。问 ν 与格点的对称性有无关系?

1.4.1.4 扩散的物理

(1.4.1.1-7) 式实际上描述了热扩散的运动，因此随机行走和扩散之间有着必然的联系。扩散是由于粒子浓度梯度的存在 $\nabla \rho$ 形成粒子往低密度区域迁移的趋势，单位时间内通过某一方向垂直截面的粒子数即为粒子流密度， $\mathbf{J} = -D\nabla \rho$ ，由粒子数守恒的 Liouville 连续性方程 $\partial \rho / \partial t + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0$ 可得扩散方程， $\partial p / \partial t = D\nabla^2 p$ 。其中 $p(x,t)dx$ 是粒子在 t 时刻存在于 x 至 $x+dx$ 之间的概率， $\rho(x,t) = \rho_0 p(x,t)$ ， ρ_0 是单位体积内的平均密度。在一维情况下扩散方程为

$$\frac{\partial p(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p(x,t)}{\partial x^2}. \quad (1.4.1.4-1)$$

任意函数的平均值（等价于（1.4.1.1-4）中对粒子数的平均）是

$$\langle f(x,t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(x,t) p(x,t) dx. \quad (1.4.1.4-2)$$

方程（1.4.1.4-1）两边乘以 x 并积分，左边为

$$\int_{-\infty}^{\infty} x \frac{\partial p(x,t)}{\partial t} dx = \frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{\infty} xp(x,t) dx = \frac{\partial}{\partial t} \langle x \rangle, \quad (1.4.1.4-3)$$

右边分部积分后代入边界条件 $p(\pm\infty, t) = 0$ 得

$$D \int_{-\infty}^{\infty} x \frac{\partial^2 p(x,t)}{\partial x^2} dx = Dx \frac{\partial p(x,t)}{\partial x} \Big|_{-\infty}^{\infty} - D \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial p(x,t)}{\partial x} dx = 0. \quad (1.4.1.4-4)$$

故 $\partial \langle x \rangle / \partial t = 0$ 。由于在 $t=0$ 时粒子均是在原点的，从而粒子位置的平均值是不随时间变化的， $\langle x(t) \rangle = \langle x(0) \rangle = 0$ 。

方程（1.4.1.4-1）两边乘以 x^2 并积分后可得，

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle x^2(t) \rangle = 2D, \Rightarrow \langle x^2(t) \rangle = 2Dt, \quad (1.4.1.4-5)$$

该结果与 Brown 运动的（1.4.1.1-1）式完全一致，说明 Brown 运动或 RW 模型的随机行走就是描述了扩散的物理过程。通过简单的微分运算可以验证，扩散方程的解为 Gauss 正态分布（图 1.4.1.4-1），

$$p(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-x^2/2\sigma^2}, \quad (1.4.1.4-6)$$

式中的方差表示峰宽，

$$\sigma = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} = \sqrt{2Dt}. \quad (1.4.1.4-7)$$

考虑单位体积的系综中有 N 个粒子，则粒子的密度分布是 $\rho(x,t) = Np(x,t)$ 。 $t=0$ 时，这些粒子均是集中在原点的，此时的密度分布是 δ 函数， $\rho(x,0) = N\delta(0)$ 。随着时间的发展，粒子开始做随机行走离开原点，产生扩散，在 t 时刻的密度分布由（1.4.1.4-6）式描述，即以坐标原点为中心的钟型 Gauss 曲线，极大值在原点处，粒子的弥散程度为峰的半宽 $\sim \sigma \propto t^{1/2}$ （图 1.4.1.4-2）。Rayleigh（他于 1904 年因气体物质的密度研究获 Nobel 物理学奖）首

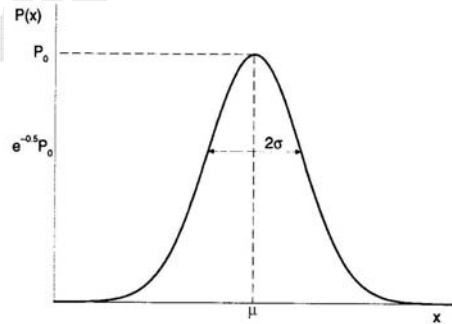


图 1.4.1.4-1 Gauss 分布曲线。

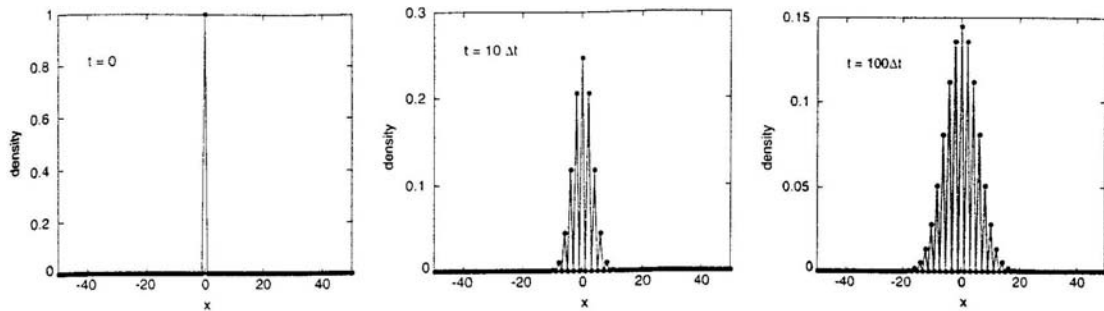


图 1.4.1.4-2 一维扩散时，粒子的数密度分布峰随行走时间的展宽，注意纵轴的尺度是不一样的。

先从定步长的离散随机行走中获得 Gauss 分布, Einstein 由概率密度分布推导出扩散方程, 并求解得到 Gauss 分布。因为 Brown 运动与随机行走问题和扩散问题是相互关联的, 它在凝聚态物理、化学和材料科学的研究中起着重要的作用。如材料中离子电导和空位(缺陷)的移动等问题都可以用随机行走模型来处理, 不过在具体问题中要将物理参数和实验条件代入, 如扩散系数的温度依赖性等等。

1.4.1.5 熵

现在我们以非平衡态的统计物理的观点来讨论扩散的 RW 模型, 以说明系统是如何趋于平衡的。我们从日常生活经验可知, 当一滴蓝墨水滴入一杯自来水中时, 可见到墨水是逐步扩散开来的。现在以二维扩散为例, 我们用 RW 模型进行模拟。首先采用粗粒平均 (coarse graining), 即假设每个扩散的粒子实际上代表了一大群分子的集合, 在 $t=0$ 时在原点放置 N 个粒子, 让它们开始做随机行走, 随着时间 t (正比于步数) 的演化, 粒子逐步扩散开来, 从起始的有序状态发展成为一个无序并达到平衡的分布 (图 1.4.1.5-1)。

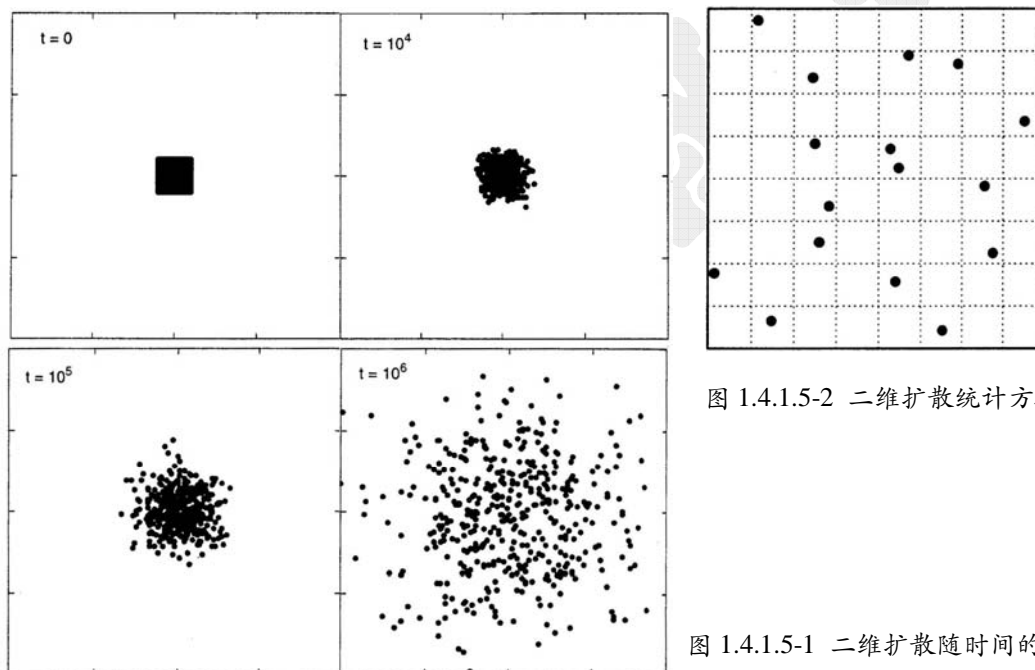


图 1.4.1.5-2 二维扩散统计方格。

图 1.4.1.5-1 二维扩散随时间的演变。

统计物理中用熵来描述系统的有序度, 它的定义是

$$S = -\sum_i p_i \ln p_i, \quad (1.4.1.5-1)$$

式中的求和为所有可能的占据态, p_i 为系统处于 i 态的几率。为了计算 p_i , 我们将平面分划成正方网格, 则态 i 表示第 i 个方格, p_i 为在此方格中的粒子数除以粒子总数 (图 1.4.1.5-2)。因为 $t=0$ 时, 原点格子中的几率为 1, 其它格子为 0, $S(t=0)=0$ 。模拟计算可以显示, $S(t)$ 随 t 增加, 最后趋于常数 (图 1.4.1.5-3), 即 $t \rightarrow \infty$ 时粒子仍然在作扩散, 但当粒子之间距离 $\sqrt{\Delta x^2} = \sigma$ 已增加到了足够大的程度时, 分布达到了平衡, 即在每个格子中找到粒子的几率是一样的。

1.4.1.6 RW 模型的变形

对于上面的简单 RW 模型，可以加以各种变形。例如，设有离地面高度为 h 的粒子进行竖直面上的二维运动。在竖直方向上，向下走的几率比向上走的几率大，这样粒子最终会落到地面上。这个随机行走模拟了龙卷风中雨滴的落下过程（图 1.4.1.6-1），可以计算它们落下的平均时间。设行进的几率在水平和垂直 4 个方向上有不同的值，可以得到落到地面后的 x 方向上的分布。此例属于偏压扩散的一种情况，偏压扩散中，可将运动粒子看成是带电粒子，外界施加给粒子系综一个偏电压，于是粒子沿着电场方向行进的几率 p_+ 要大于反电场方向行进的几率 p_- 。于是有 $p_{\pm} \sim 1 \pm E$ ， E 正比于场强。场可以是空间均匀的，也可以是局域有方向的。

上面的雨滴模型还是受限模型的一种。我们可以设计出不同边界条件限制下的其他各种受限模型。如反射壁模型，在 $x = \pm a$ 处有无穷大势垒，当粒子到达 a 格点，下一步被反射到 $a-1$ 格点，可以计算几率分布 $p(x, N)$ 并比较如无边界情形下的差别。

作为物理中激子在原子晶格中的运输的理想化模型，可以采用随机行走来模拟。当光子入射到固体中时，某个格点上的原子态或分子态被激发，这个激发能可以转移到邻近的格点上使该分子激发，而原来的格点上的分子返回基态，该激子沿晶格传输，直至被某一特殊的格点俘获，在此引起化学反应或发光。可将一维无限长格点设为周期性的圆环，上面 N 个格点中有一个是俘获格点，在任何一个随机选取的格点上放一粒子，可以计算粒子的平均寿命。

在持续性随机行走模型中，某一步的行进几率与之前的一步有关，如果是同方向则设为 a ，反方向为 $1-a$ 。持续性随机行走模型最初的应用例子是化学中的层析分离柱中的分子扩散，设分子在运动状态下速度为 v ，在停止状态下为 0 ，可把随机行走每一步长 ± 1 改为 v 和 0 。

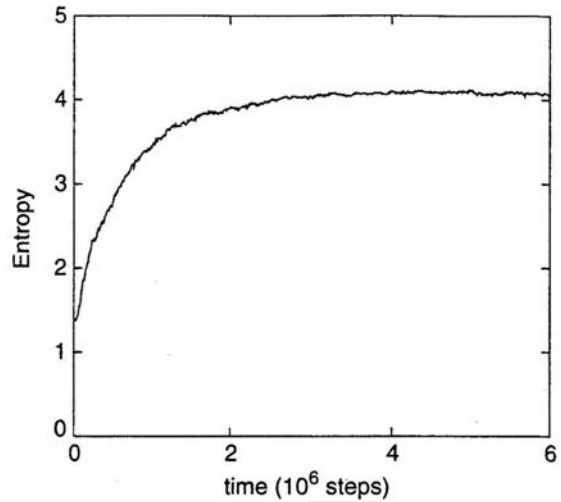


图 1.4.1.5-3 二维扩散时熵随时间的增加，最后趋于平衡态熵饱和。

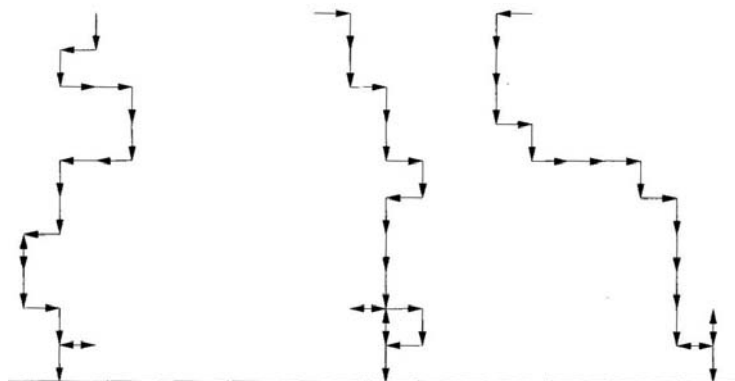


图 1.4.1.6-1 模拟雨滴落下的偏压随机行走中 3 个粒子的轨迹。

[作业]: 对于上面的变形 RW 模型之一进行计算模拟, 计算与(1.4.1.4-6)式对应的几率分布 $p(x, N)$ 以及 $\langle x(N) \rangle$, $\langle x^2(N) \rangle$, $\langle \Delta x^2(N) \rangle$ 。其中的参数可自设。求扩散系数 D 用双对数曲线求临界指数 ν , 它们是否依赖参数, 为什么?

[作业]: 设计一种三维空间中电磁场偏压下的随机行走模型, 详细叙述模型和计算条件, 给出计算结果。

1.4.2 自规避随机行走

1.4.2.1 SAW 模型

Brown 运动的粒子在作随机行走时, 粒子先前在空间中漫游时任何位置的记忆对当前的运动没有任何限制, 可以与自己的历史路径相交, 而一条柔性高分子链是一个占据有限空间的物理实体, 它不可能自相交。链结构的空间轨迹与漫游的粒子不同, 它不能叠加在相同的空间位置上。有一种蛇形生长游戏, 蛇的长度在不断动态地生长, 由玩家通过键盘的上下左右四个键决定在蛇头有限空间内的生长方向, 当蛇头与自身相交时游戏结束。与此游戏极为相似的是, 在粒子的自规避行走 SAW (self-avoiding walks) 模型中, 粒子要记住以往走过的格点位置, 在禁止返回上一位置的同时, 当它与历史位置相交时粒子将死亡从而终止行走。与历史有关的自规避行走是非 Markov 过程, 人们已经对于 SAW 模型作了大量的研究。SAW 模型在模拟柔软巨分子在溶剂中空间构型的大尺度统计性质以及小分子的结构势能方面有着重要的应用。在随机行走应用于高分子结构时, 由行走产生的路径被认为是柔性长链分子的物理位形, 而非扩散粒子的瞬时路径。

SAW 中的禁止性记忆的作用迫使路径范围扩大, 在一维时效果特别明显, 这时行走必须沿着第一步的方向持续下去而不能转向, 行走在出发后再也不能回到原点, 走了 N 步后的长度等于 N , 这个结果与 RW 模型有着显著的差别。自规避效应或称为自排斥效应同样也会在高维空间中发生, 但其严重程度会降低, 因为自规避限制随着对路径延续的可挑选性增长而迅速失去它的重要性。

由于 SAW 模型中随机行走粒子由于与自身交叉容易死去, 因此损耗较大, 不易生长, 人们设计了另外一种聪明的自规避随机行走以避免死亡, 它称为生长自规避随机行走 (GSAW)。在这个模型中, 粒子会记住以前走过的位置, 并避免落入这些历史的陷阱而选择其它安全的路径 (图 1.4.2.1-1)。但有可能粒子走入一条死胡同, 在某一步必将死亡 (图 1.4.2.2-1b)。

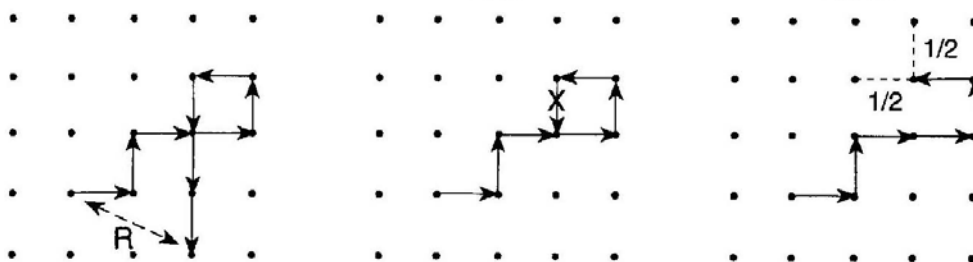


图 1.4.2.1-1 正方格子上的不同随机行走类型。RW (左) 中以等几率沿 4 个方向中的任意一个方向行走; SAW (中) 中如果与自己交叉则路径中止; GASW (右) 中行走粒子是聪明的粒子, 它将避免与自己交叉。

1.4.2.2 指数的计算

由于自规避的排斥效应, 尽管 SAW 行走结果造成的路径范围要较理想的 RW 行走要大, 但是大 N 的路径数目较少, 因此在由指数律 (1.4.1.3-1) 式求指数 ν 时, 要通过双对数曲线 $\log \langle r^2(N) \rangle - \log N$ 求斜率。通常是由比值法求斜率,

$$\nu(N) = \frac{1}{2} \frac{\ln \left[\frac{\langle r^2(N+i) \rangle}{\langle r^2(N-i) \rangle} \right]}{\ln \left[\frac{N+i}{N-i} \right]}, \quad (1.4.2.2-1)$$

式中的 $i \ll N$, 选取 i 时要使它大到可以忽略附近的涨落, 但又要比 N 小很多以使修正项对指数的计算影响很小。类似地, 对于指数 γ 的计算有:

$$\begin{aligned} & \ln [Z(N)/Z(N-i)] - \ln [Z(N+i)/Z(N)] \\ &= (\gamma-1) \ln [N^2/(N-i)(N+i)] \approx (1-\gamma)(i/N)^2, \end{aligned} \quad (1.4.2.2-2)$$

另外一种方法是权重法, 可以提高计算的效率, 也就是将一次行走中遇到的可能性路径方向数作为权重进行加和, 以较少的行走数目模拟大量行走 (图 1.4.2.2-1)。以二维正方网格上的自规避行走为例, 取任意点作为起点, 取 4 个方向之一开始走一步, 下一步只能选择 3 个方向中的一个, 记录每一次走过的格点, 为了规避历史上的格点, 后面的步行时可能选择的方向数可能小于 3。加权的步骤是: (1) 起始一步时的权重 $w(1)=1$; (2) 自相交时 $w(N)=0$, 重新开始另外一条行走; (3) 如果可以选 3 个方向, 则 $w(N)=w(N-1)$; (4) 如果可以选的方向数 m 为 $1 \leq m < 3$, 则 $w(N) = (m/3)w(N-1)$ 。最后, 对行走数 i 以权重加和求方均根值:

$$\langle r^2(N) \rangle = \frac{\sum_i w_i(N) r_i^2(N)}{\sum_i w_i(N)}. \quad (1.4.2.2-3)$$

对于 SAW, 目前用重正化群方法和 Monte Carlo 方法计算出的指数值是:

$$\begin{aligned} \nu &= 3/4, & d &= 2 \\ \nu &\approx 0.588 \pm 0.001, & d &= 3. \\ \nu &= 1/2, & d &\geq 4 \end{aligned} \quad (1.4.2.2-4)$$

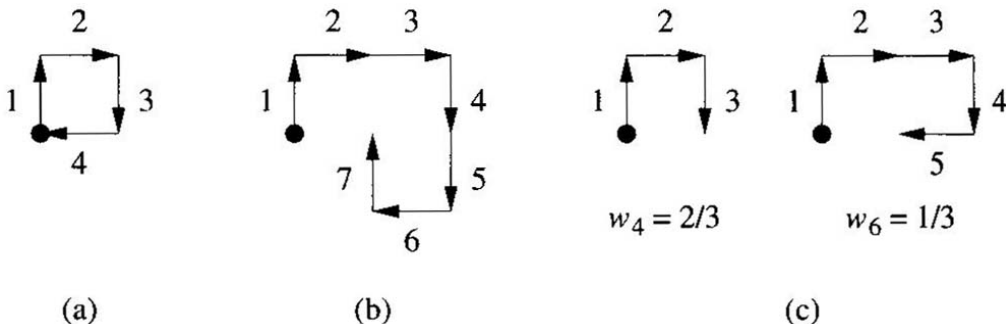


图 1.4.2.2-1 正方格子上的 SAW, (a) 中第 4 步与自己交叉, 路径中止; (b) 中第 8 步必然走向死亡; (c) 中给出了加权算法中的权重因子。

[作业]: 计算 2 维正方格子中 GSAW 的指数值, 并定性地加以讨论。

1.4.3 高分子结构

1.4.3.1 高分子链

现在我们说明 SAW 模型如何应用到高分子形态构造的研究中的。有机玻璃等高分子或高聚物材料是由长链状有机分子组成的网络非晶态固体。高聚物分子或高分子是有相当大数目(约 $10^3 \sim 10^5$ 数量级)的单体单元或称链节经化学键结合而成的。以聚苯乙烯为例, 链节是苯乙烯 $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]$ (图 1.4.3.1-1)。完全伸展开的高分子大体上像一条细长的线, 长约有几个微米, 但粗细只有几个埃。

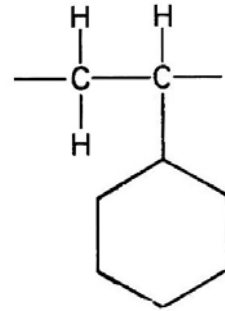


图 1.4.3.1-1 苯乙烯链节。

高分子的形态多种多样(图 1.4.3.1-2), 通常条件下合成的高分子多为线性长链状, 若线性高分子的两个末端的分子联接则可形成环形聚合物分子, 现在已经可以制备分子量达几十万的环形聚苯乙烯。环形分子可以像扣环一样彼此一个接一个套接在一起, 一线性高分子链还可以穿过许多大环形分子形成分子项链。对于有三个以上官能度的单体, 高分子还可以通过侧链分支形成支化高分子: 如果不同长度的侧链是无规分布的, 称为树状高分子; 一些线性链通过三官能的支化点沿一条主链以较短间隔排列生成的高分子称为梳形高分子; 若从一个公共的核上展现出多个支链或臂的话则称为星型高分子, 已经合成出具有 128 个臂的星型高分子; 若臂是等长的, 且臂的末端带有多官能度的星型高分子还可以再加其它的单体, 则可以形成多级的树枝链, 但由于树枝链最外壳中的空间限制, 不可能生成非常大的级数下的树枝链。

平面示意图还不能反映高分子在 3 维空间中的立体构象。单体之间联接时有一定的键角, 在空间中可取几种方向。但在超过几个键长的尺度后, 高分子链将

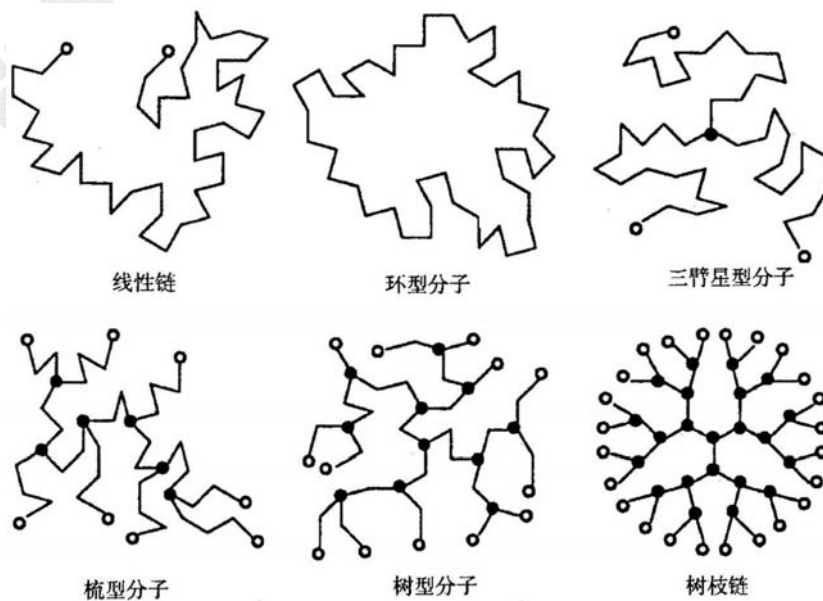


图 1.4.3.1-2 各种高聚物分子二维连接示意图, 其中实心点为三官能度支化点, 空心点为末端基团。

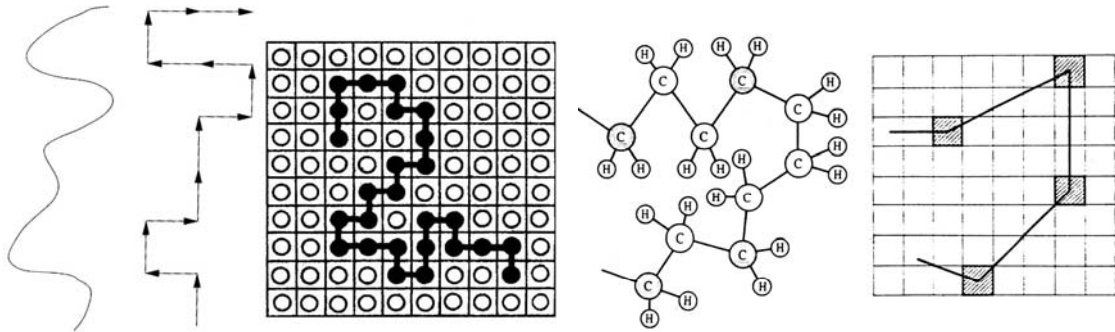


图1.4.3.1-3 溶液中的高分子链模型。左图为一真实的高分子链可能构型；中图为对应的正方格子上的随机行走；右图为 Flory- Huggins 格子模型，其中黑圈为链节，白圈为溶剂分子。

图1.4.3.1-4 高分子链的键涨落模型。左图中高分子链的3个键被单个有效键所取代。

明显软化，即它的方向在沿着 N 个链段的总长度上可以作急剧的改变。我们这里只考虑线性高分子链。Flory (Flory 由于在巨分子的物理化学性质方面的理论和实验研究获得1974年 Nobel 化学奖) 和 Huggins 借鉴了金属的晶格模型，分别独立提出了适用于不可压缩高分子混合物体系的统计热力学模型。由图1.4.3.1-3 可以看出，该格子理论正是基于上面的自规避随机行走模型。图1.4.3.1-4是聚乙烯的键涨落模型，每个格点中的链节是进行粗粒平均后的有效链节，这仍是一个自规避随机行走的模型。

1.4.3.2 径向分布函数

对于随机行走问题，我们最关心的是行走前后的净距离或首末端距长度 r ，将它的方均根值记为 $\langle r^2 \rangle^{1/2} = r_{rms}$ 。已知对于 RW 模型，(1.4.1.3-1) 式中的标度指数律 $r_{rms} = lN^{1/2}$ 对于空间维数 $d = 1, 2, 3, \dots$ 均成立。在无偏压情况下，我们可将矢量 \mathbf{r} 认为是各向同性的。(1.4.1.4-6) 式可改写成三维空间中的 Gauss 型概率密度分布函数

$$p(r) = A \exp(-Br^2), \quad A = (2\pi/3)^{-3/2} r_{rms}^{-3}, \quad B = (3/2)r_{rms}^{-2}, \quad (1.4.3.2-1)$$

因此，在 $r \rightarrow r + dr$ 球壳层中净距离的分布是 $4\pi r^2 p(r) dr$ ，由此我们定义径向分布函数， $RDF(r) = 4\pi r^2 p(r)$ ，它的峰值是在 $\sqrt{2/3} r_{rms}$ 处 (图1.4.3.2-1)。

固体物理中，径向分布函数的物理直观意义是：以一个原子为原点，它的径向上其它周围原子的分布概率 (图1.4.3.2-2)。如果把 $p(r)$ 乘以平均原子密度的话则得到近邻原子分布密度， $\rho(r) = \rho_0 p(r)$ 。例如，对于完全无序的气体来说，径向分布函数

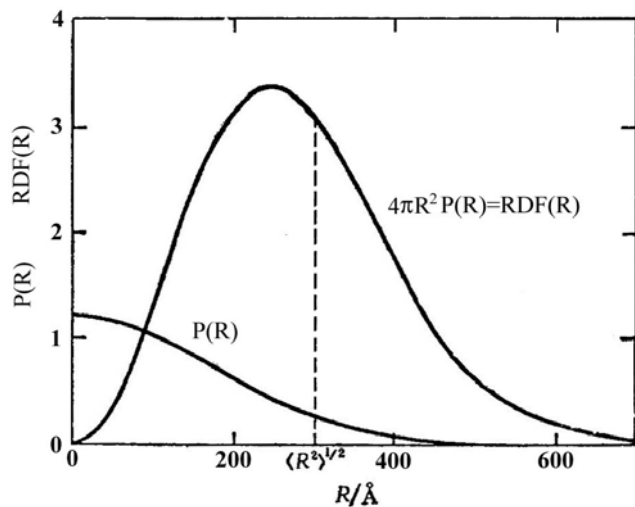


图 1.4.3.2-1 Gauss 型分布下的径向分布函数。

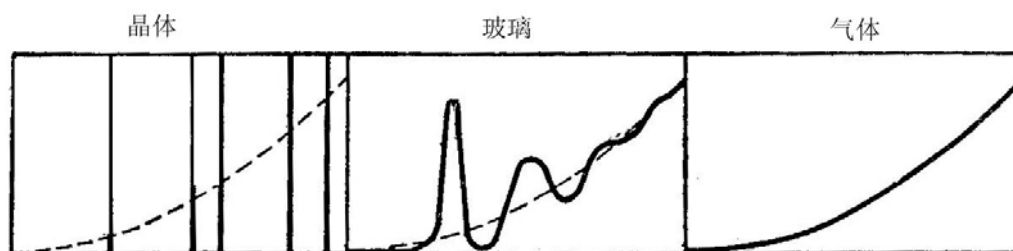


图 1.4.3.2-2 晶体、非晶体和气体原子的径向分布函数。

$RDF = 4\pi r^2 \rho_0$ 为抛物线型。在固体材料的研究中，为了突出峰值强度，经常将径向分布函数重新定义为减去该本底分布后的值，即： $RDF(r) = 4\pi r^2 (\rho - \rho_0)$ 。对于原子完全规则排列的晶体，其近邻和次近邻等原子数密度是确定的，即

$RDF = 4\pi r^2 \sum_i a_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ 。而对于非晶态固体，径向分布函数介于这两者之间，它的曲线是在抛物线趋势上附加了反映原子排列近程有序的小峰。与此比较可以看到，随机行走情况下，粒子行走后离它初始位置的位移有一较宽范围的峰分布，并且只有一个峰。

在 d 维空间中随机行走时， d 个方向上的每一维都有 (1.4.1.4-6) 式。所以将 (1.4.3.2-1) 式重新改写成一般表达式

$$p_d(r) = A_d \exp(-B_d r^2), \quad A_d = c_d r_{rms}^{-d}, \quad B_d = (d/2) r_{rms}^{-2}, \quad (1.4.3.2-2)$$

其中的 c_d 是常数，由 $p_d(\mathbf{r})$ 积分的归一化条件（即 $\int_0^\infty RDF_d(r) dr = 1$ ）决定。而求径向分布函数时用 $S_d r^{d-1}$ 代替 $4\pi r^2$ ，其中 S_d 是 d 维单位球表面积： $S_1 = 2$ ， $S_2 = 2\pi$ ， $S_3 = 4\pi$ ， $S_4 = 2\pi^2$ ，将这些常数合并并在归一化常数 C_d 中，得

$$RDF_d(r) = C_d r^{d-1} \exp(-dr^2/2l^2 N). \quad (1.4.3.2-3)$$

1.4.3.3 Flory-Fisher 平均场理论

SAW 模型主要应用于计算高分子的物理构型问题。作为该问题的主要理论基础，这里我们将首先讨论一个简单而成功的关于高分子线团的 Flory-Fisher 平均场理论。Flory 首先在 1949 年推导出 3 维下的指数，然后 Fisher 在 1969 年将推导改为清楚的平均场理论。在这个模型中，处于良溶剂中的每一高分子无规线团被想象成是由 N 个链段组成的云团，高分子线团之间可以认为是无相互作用的，问题主要是如何处理以不规则几何面貌出现的链段间的相互作用。

方法是，首先将链段的空间分布看成是按照光滑的 Gauss 型概率函数分布在质心周围的，然后应用配分函数求解最佳构型，其中高分子线团的半径 $R (= r_{rms})$ 为唯一用来描述位形的变量。待解的问题是， R 在不同的空间维数下随高分子的链长 N （或质量）增加的指数关系。

设 N 个链段以恒定密度 $\sim N/R^d$ 分布在半径为 R 的球体内，由于每个链段与其它链段相遇的机会与该链段处的密度成正比，其相互排斥的概率为 $\propto N/R^d$ ，总排斥能 $U = U_0 N^2/R^d$ ， N 个链段的配分函数（参见 §2.1）为

$$Z(R) = RDF_d(R) \langle \exp(-\beta U) \rangle, \quad (1.4.3.3-1)$$

其中的第一项描述了随机行走的理想 Gauss 链的系综平均，而第二项中的尖括号平均表示对所有每段长度为 R 的组态平均， $\beta = (k_B T)^{-1}$ 。可得

$$Z(R) = C_d R^{d-1} \exp(-dR^2/2l^2N) \exp(-U_0 N^2/R^d k_B T). \quad (1.4.3.3-2)$$

统计力学中，自由能 $F = -k_B T \ln Z$ 的最小值或配分函数的最大值对应于最可几位形，即最佳 R 值。由于上式中最后的排斥动能项， $Z(R)$ 取极大时的 R 值要大于理想 RW 模型中的 r_{rms} ：

$$\frac{R^2}{l^2 N} = \frac{U_0}{k_B T} \frac{N^2}{R^d} + \frac{d-1}{d}. \quad (1.4.3.3-3)$$

设上式的解为 $R \sim N^\nu$ ， R 随 N 的增长趋于无穷大。当 $\nu \geq 1/2$ 时，右边第二项对于大 N 可以忽略，则

$$\frac{R^2}{l^2 N} = \frac{U_0}{k_B T} \frac{N^2}{R^d}, \quad (1.4.3.3-4)$$

从而得到：

$$R = (l^2 U_0 / k_B T)^{1/(d+2)} N^{3/(d+2)}. \quad (1.4.3.3-5)$$

当 $d \leq 4$ 时， $\nu \geq 1/2$ 的条件满足，因此我们得到平均场理论下的指数律

$$\nu_d = 3/(d+2). \quad (1.4.3.3-6)$$

上式是一个简洁漂亮的结果，与数值结果 (1.4.2.2-4) 式非常吻合。对于线状柔性高分子在良溶剂中的情形，用中子散射法测定出的均方根回转半径（正比于均方根末端距）随聚合物分子量（正比于长度）变化的指数关系（图 1.4.3.3-1）验证了 3 维下的指数约为 0.6。

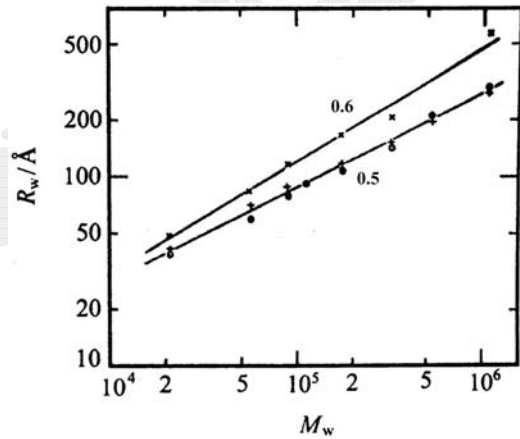


图 1.4.3.3-1 氟化聚苯乙烯的回转半径与分子量的关系。叉号为在良溶剂(CS_2)中；加号为在 θ 溶剂中(环己烷)；圆圈为在 PS 基体中。

1.4.3.4 边缘维数

显然，在 Flory 理论中自排斥效应是通过 (1.4.3.3-1) 式中的第二项引进的。排斥能维象地描述了链段之间的相互作用，从而倾向于支持较为松散的线团，即比紧密收缩的线团要为扩展一些，扩展的程度通过指数 ν 反映。设排斥能 $U_0 = 0$ ，则 (1.4.3.3-3) 式退回到理想的无规随机行走结果， $\nu = 1/2$ 。

上面推导出的指数关系 (1.4.3.3-6) 式显示，自规避行走的排斥效应随空间维数的增加而减弱。对于 $d=1$ ， $\nu=1$ ，由以前的讨论可知，它是自排斥效应最强的情形。 $d=2$ ， $\nu=3/4=0.75$ ，平面中自相交的可能渠道比一维线的情形要少，自排斥效应有所减弱。 $d=3$ ， $\nu=3/5=0.6$ ，对应于真实物理世界中所发生的情形（如溶液中的高分子），这时自相交的情况要更为少见，但仍然存在。当

$d=4$, $\nu=1/2$, 退回到理想随机行走 RW 模型下的指数值, 说明自相交已几乎不可能。对于 $d>4$, (1.4.3.3-3) 式中右边第一项不再是随 N 增长的, 因此同样有 $\nu=1/2$ 。因此在 $d\geq 4$ 的高维空间下, 自规避行走与无限制的随机行走之间已无任何差别, $d^*=4$ 为自规避行走的边缘维数 (marginal dimensionality)。边缘维数 d^* 用于标识从复杂的行为 ($d<d^*$) 向简单的行为 ($d>d^*$) 的转变。临界指数和边缘维数都是相变理论中的重要概念。

1.4.3.5 有机玻璃

当高分子聚合物形成非晶态固体时, 其结构不具备长程序, 用一般的结构分析实验方法得不到多少信息, 因此目前对结构的表征和理论解释仍处于定性的水平, 是高聚物结构研究的活跃领域。对于非晶态高聚物链的分子间排列的空间构象问题已经提出了不同的理论模型, 如 Flory 的无规线团模型、链束和链球模型、塌球模型、曲棍模型等。

在无规线团模型中, 每条单独的链是一个类似于由 3 维随机行走所描述的构型, 而这些无规线团彼此之间充分交织在一起, 由相互贯穿的无规线团组成了有机玻璃 (图 1.4.3.5-1)。中子散射实验说明, 每一个线团占据的空间尺度大约为 30nm, 远比伸展开的高分子链长要小, 但又大于紧密缠绕的链球半径。特别是, 实验观测到的指数值是随机行走模型中的 0.5, 有力地支持了

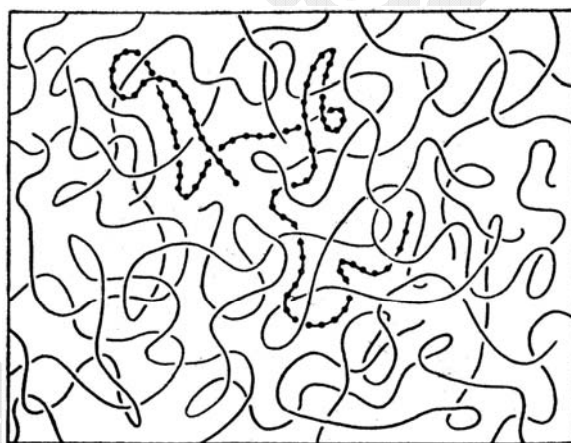


图 1.4.3.5-1 有机玻璃的无规线团模型示意图。

该模型。因此, 宁可用 RW 也不用 SAW 来描述有机玻璃中无规线团的统计性。人们最初难以想像相互缠结的线团能成功地配置在稠密的填充空间内。但由于高聚物形态千变万化的相异性, 事实证明在 3 维空间或更高维空间内进行填充并不是什么困难的问题。

这样, 对于有机玻璃, 自规避模型不再成立了, 但似乎这又与高分子链不能自相交是矛盾的。尽管 Flory 早就对无规线团的行为作了预言, 但 de Gennes 曾评论道: “科学界对此的理解却是相当的慢”。这里我们将定性地对此加以说明。在高聚物固体内, 当分子链扩张而超过它的固有随机行走尺度时, 由于空间其他地方到处都是链段, 所以分子链的自排斥效应形成扩张时无法避免链段与链段间的相互作用, 因此也并不会像在良溶剂中那样可以降低总排斥能。如果分子链扩张, 它可以减少该分子链内部自身链段之间的相互作用, 但同时将增加与其它分子链的链段间的相互作用。或者按照平均场理论, 可以这样来理解: 在溶液中的分子链段, 其密度极大值位于线团中心, 离中心越远密度越小, 因此排斥势能的梯度方向沿径向向外, 构成一个向外的使线团溶胀的力。势能的最后作用被构型

作用所平衡，构型作用随径向增大而减小，相当于构型熵的减小。但在非晶稠密高聚物内，密度是均匀的，因此没有势能梯度作用在分子链上，分子链的构型分布与理想的随机行走定出的分布也就没有什么差异。但这并非是否定排斥势能，实际上此时的排斥势要比良溶剂中作用在分子链团上的排斥势大 2 个数量级。

1.4.3.6 高分子链的模拟

高分子链的模拟有两类，一种是离散的格子模型（图 1.4.3.1-3），一种是连续模型。对于离散的格子上可以用 SAW 抽样一条给定长度的高分子链的各种可能空间构型，3 维空间中对高分子进行模拟最常用的是立方体和金刚石的四面体结构的格子（图 1.4.3.6-1）。每一种构型或状态对应于一种能量，再根据统计力学（第二章）即可以求出热力学量的统计平均。而每个态的能量可以用适当的相互作用模型算出，例如定义能量正比于占据格点相邻对的数目。另外一种变形是考虑有 A 和 B 两种链节，则要区分三种不同的能量：A - A，A - B，B - B。

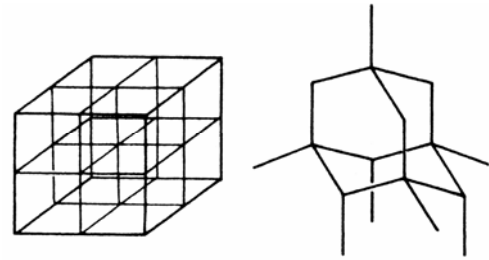


图 1.4.3.6-1 高分子链随机行走点阵模型中使用的立方点阵和金刚石结构点阵。

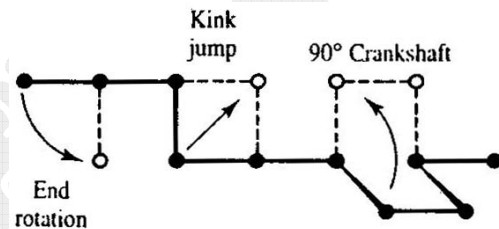


图 1.4.3.6-2 模拟高分子运动可能的几种构型的变化。

上面讨论时认为高分子链是在空间中固定不动的，但对于处于溶剂中或正在熔化中的高分子链则并非如此，此时高分子链的构型将随时间改变，尽管受到周围环境的限制这样的改变程度不会像自由高分子那样任意。原则上这种动力学行为应该用分子动力学方法进行模拟计算，但是分子动力学受计算量的限制只能模拟较小分子量的链。当简化溶剂分子与链的随机碰撞效果后，我们可以用 Monte Carlo 方法来代替分子动力学进行模拟。这时，最简单的模型是认为高分子由一连串珠子联接而成，并用简化的格子模型。这里的珠子并非指链节，而是图 1.4.3.1-4 中表示的有效链节。

按照 Verdier-Stockmayer 方法，串珠的运动是受限制的，根据以下规则所定义的三种变形元素（图 1.4.3.6-2）移动串珠后可形成高分子的新构型：当串珠的两个连接相互垂直且对角格点上没有串珠时，可以将联接反转 180 度使串珠移到对角格点上。但串珠位于分子链顶端时，可以将联接旋转 90 度。对于 3 维格点，还可以将联接 2 个串珠的 3 个联接平面旋转 90 度，从平躺翻成直立，如有两种可能方向时用随机数决定一个方向。待计算的物理量可以是均

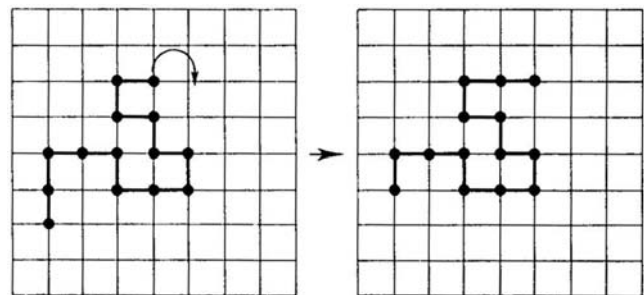


图 1.4.3.6-3 游蛇模型中高分子构型的变化。

方根末端距或均方根回转半径。时间单位是平均每个珠的 Monte Carlo 步数, 在此时间内所有串珠可以位移到其他格点一次。

另外一个常用的模型是游蛇模型。要模拟整个高分子链的运动通常是困难的, 特别是对于紧密堆积的高分子。一种办法是让高分子像蛇一样能够蜿蜒爬行, 按此方式, 随机选取高分子一端头作为蛇头, 然后让它在附近可能占据的格点上爬行一步, 其蛇尾端也要沿蛇身方向移动一步, 然后重复这个过程(图1.4.3.6-3)。

1.4.4 非平衡生长

1.4.4.1 生长模型的概念

生长是指一个对象随时间长大的过程, 这在自然界是屡见不鲜的。下面我们给出几个重要的计算机的生长模型。最早也是最重要的模型起源于研究生物学、胶体和材料科学。在理论问题的研究中人们也在不断发展新的模型, 以期将来这些简单的模型会有重要的应用。由于生长过程非常复杂, 任何模型都不可能全面地概括所有实际生长过程中的因素, 一个模型中只要抓住最基本的因素即可, 这正是我们在上面对高分子构型所做的事情。目前, 生长模型很少有解析严格的数学结果, 基本上是靠计算机模拟。最简单的生长模型总可以想象为有一个种子, 然后逐步地按一定规则添加粒子, 使之连接成为包含更多粒子的集团或聚集。

生长模型就其模拟的物理系统来说, 可分为两大类。一类是纯粹的局域模型, 它只和周围的环境有关, 例如当一个新粒子加到某一位置时, 它只和近邻或次近邻是否占据有关。非局域模型中, 已形成集团的整体都会对该处的生长概率有影响。无论哪类模型, 最本质的特点是生长与历史有关, 即最终的集团依赖于以前的集团位型, 这意味着某个给定时间的位形与此前的位形有关, 因而它是一种非 Markov 过程。对于这种过程, 不可能像平衡态那样简单地写出配分函数。

生长模型的精确定义应由生长法则来规定, 即使最终产物在几何形状上相似, 但如果生长的法则不同的话, 则是两个不同的模型下的结果。由于生长是随时间演化的, 因此在模型中要明确地规定时间。设在时间 $t=0$ 时已给定了初始位形, 则经过时间间隔 Δt 后首次应用生长规则, 再经过相等的时间间隔后再次应用生长规则, 如此重复。

对于我们在此考虑的几何生长模型, 一般不含有能量或温度等物理因子。几何生长就其生长方式来说, 可分为两类: 一类是聚集模型, 其中许多运动的粒子或集团当运动接触时, 粘结形成一个大集团。另外一类是凝胶模型, 许多生长集团相互连接形成一个网络结构。和自规避行走模型中当步数 $N \rightarrow \infty$ 时的临界指数类似, 对于生长模型, 当生长步数达到很大时也用一个重要的临界指数来刻画集团的几何性质, 这就是分形维数。实际上, 随机行走中的临界指数与分形维数是相关的。这里我们主要强调如何用 Monte Carlo 方法来模拟生长过程以及得到的生长形态, 对与生长相关的分形和多重分形不作具体讨论。研究非平衡条件下的生长对于理解自然界中的某些特殊的结晶过程非常重要。

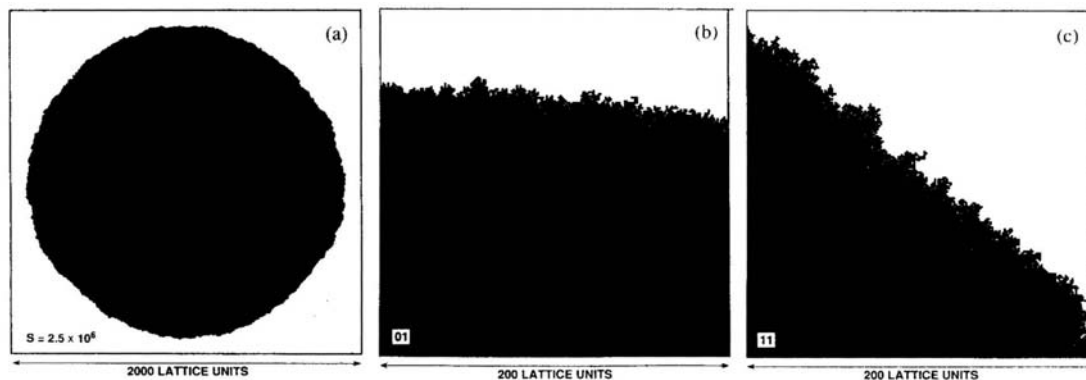


图 1.4.4.2-1 正方格子上生长的含 2.5×10^6 格点的 Eden 集团图形。左图是整个集团，中图是(01)方向，右图是(11)方向。



图 1.4.4.2-2 在硬琼脂上生长的大肠杆菌菌落形成同心圆环。环状显示了周期性的化学活动，蓝色表示一种酶的代谢产物。

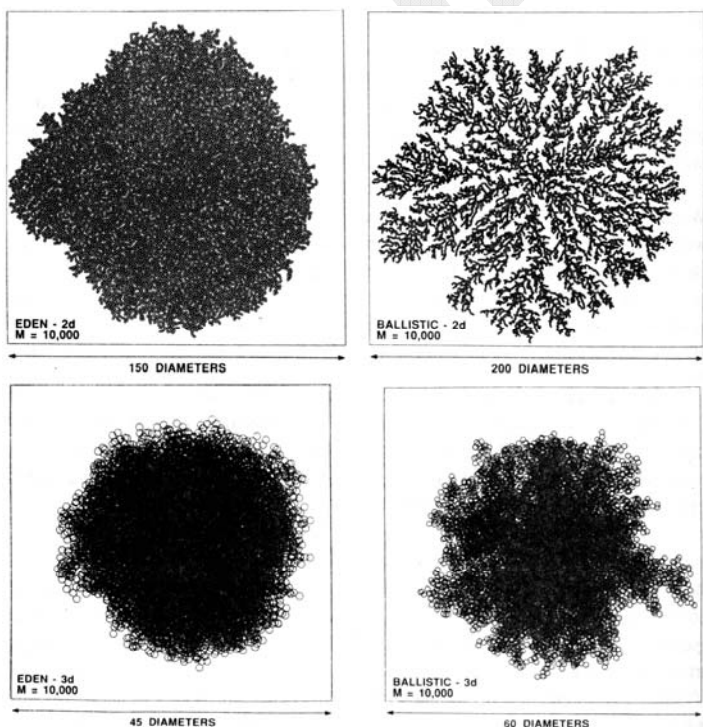


图1.4.4.2-3 由1万个粒子产生的2维(上图)和3维(下图)聚集团。左侧是 Eden 模型，右侧是弹道聚集模型。

1.4.4.2 Eden 模型

用计算机研究的最简单也是最早的生长模型是 Eden 模型，它最初是用来研究生物菌落生长过程的。其生长规则是，第一步：在任何一种网格上随机选取一点作为占据点；第二步：在该点的几个最近邻格点中以等几率随机选取一点作为占据点；其后任意一步：在已经形成的占据格点集团周界上任取一点，以几率随机选取该点最近邻未被占据的格点之一进行占据。按这个模型，粒子没有扩散过程，生长出来的集团是紧凑的，形状接近于圆形但表面是粗糙的（图1.4.4.2-1）。它与一种硬琼脂培养基上生长出来的菌落图形非常相似（图1.4.4.2-2），显然，从模拟中我们可以理解到，在这样的环境条件下，细菌不能移动只能通过细胞分裂向外扩张。

这个模型有许多其他变种，如未被占据点的生长几率与周围环境有关。用于模拟皮肤癌的一种模型是：占据点表示癌细胞，未被占据点代表正常细胞。在三角网格上，首先将网格中心点设成是占据点即癌细胞，周围有6个最近邻格点，然后从周界上已占据的格点或周边的未被占据的格点中以几率比 $k:1$ 随机选取一点 A，再随机选取它的一个最近邻格点 B。如果 A 和 B 点有不同的标识（即有一个是癌细胞）的话，则将 B 的标识改为 A 的标识。 k 因子可以看成是癌细胞分裂率与正常细胞分裂率之比， k 大于0.5时就可以生长，当 $k \rightarrow \infty$ 极限时即为上面的 Eden 模型。这个模型中包含了生长和衰亡，即使 k 可能远大于1，集团最终也可以消失，其几率正比于 $1/k$ 。

在我们以前的讨论中经常采用的是格点上的随机行走或生长，但像 RW 模型中一样也可以设计非格点（off-lattice）模型，后面我们还会遇到其它种非格点模型。非格点的 Eden 模型可以这样设计，我们将新粒子以等几率放置在与集团相接触但不相交的任何一点上，因此，形成的集团中可以有孔隙。图1.4.4.2-3显示了2维和3维情况下的非格点 Eden 模型生成的图案。

1.4.4.3 弹道聚集模型

在弹道（ballistic）聚集模型中，粒子是从各处按随机选择的方向以直线飞行轨迹撞在聚集的集团上，粒子粘结在与集团第一次接触的位置上，可以假定中心有个初始集团或单个粒子。注意我们在这里又一次用了一个非格点模型。图1.4.4.2-3显示，这个模型生长出的图形是有支叉形结构的，这个模型和后面的 DLA 模型有着紧密的联系。

将该模型变化一下还可以模拟表面上原子沉积镀膜的过程，这就是弹道沉积模型，它最初是用来模拟胶体分散体系中的沉积结构的。由于在原子沉积的镀膜过程中，热灯丝加热蒸镀材料后原子被热蒸发喷到被镀表面，这时原子是以直线行进并撞击到表面上的，但落下的位置是随机的。例如，在 $1+1$ 维情况下，认为沉积原子是一圆饼，当这些原子以竖直方向落在表面上时，假设它们都被碰到的下方原子粘着不动（物理上对应于衬底是处在极低温状态）。图1.4.4.3-1显示出这种生长过程产生的联接树形结构，计算得到的堆积密度是0.1465，因此它是相当

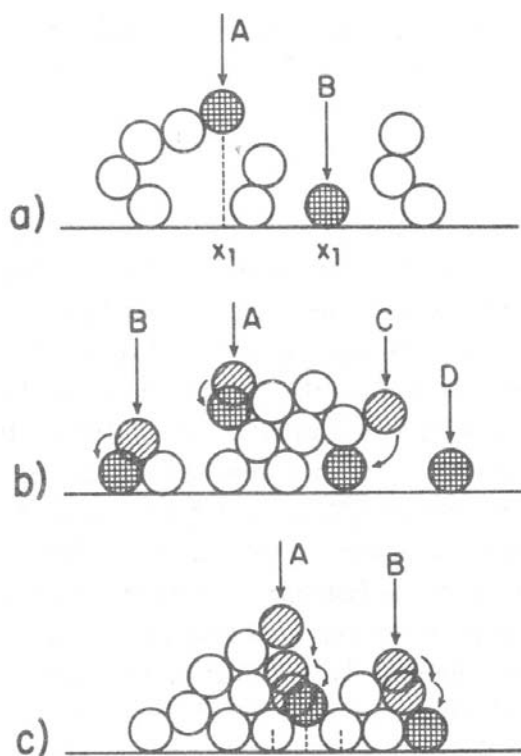


图1.4.4.3-1 1+1维弹道沉积模型。左图(a)是原始模型，原子粘结在第一次接触的位置上，在(b)和(c)中，沉积原子可以沿最陡下降线进行热运动，直到(b)与两个原子相接触，或(c)下到最底部位置。右图是按模型(a)模拟的结果，黑圈表示联接原子形成的单个树形。

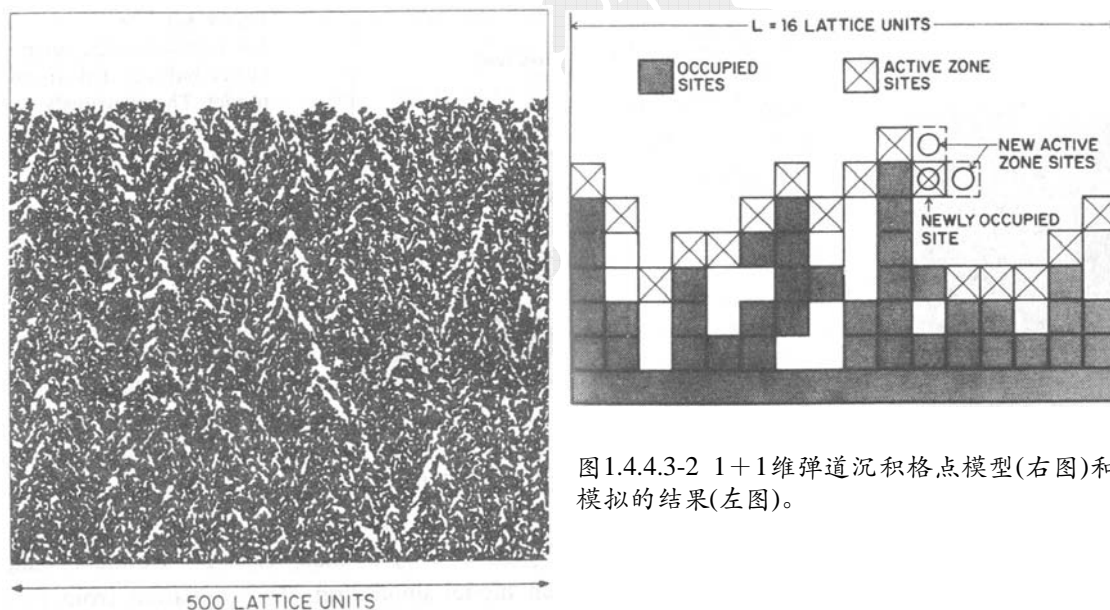


图1.4.4.3-2 1+1维弹道沉积格点模型(右图)和模拟的结果(左图)。

疏松的，这种低密度与实验相差较远，因此以后又出现了许多变种模型。它们或者是考虑了初始聚集后在集团和粒子之间存在着吸引相互作用，或者是认为原子碰到集团后由于热运动可以沿最陡下降线往下落，或者是考虑倾斜入射时原子可沉积成柱状形貌。

另外，也可以设计相关的格点模型。如在1+1维情形下，对有限长度的横轴设周期性边界条件，粒子填充是在纵轴方向上，设某一列的已填充高度为 h ，随机选择横向上的第 i 列，然后填充此列上高度为 $h'_i = \max(h_{i-1}, h_i + 1, h_{i+1})$ 的格点。这样，粒子可以粘在已填充列的侧边(图1.4.4.3-2)，因此生长面既沿纵向也沿横向。这个模拟的速度可以很快且所需内存少，因为只要储存每一列的最高点位置。

[作业]: 在关联弹道沉积模型中, 刚沉积上的第 i 个粒子将吸引下一个到来的第 $i+1$ 个粒子, 设它们之间的距离是 d , 则第 $i+1$ 个粒子粘结到集团上的几率是 $p \propto d^\eta$, 这里的 η 是相互作用参数。取两个不同的 η 值, 模拟生成的 1+1 维沉积图形。

1.4.4.4 扩散受限聚集模型

前面的 Eden 模型是一种平庸的单一集团生长模型。在非平衡生长中有一个非常重要的模型, 称为扩散受限聚集模型 (DLA—Diffusion Limited Aggregation), 它是在 1981 年由 T.A. Witten 和 L.M. Sander 提出的, 最初是用来研究悬浮于大气中的灰尘或粉末的扩散聚集过程。DLA 模型是用一个简单算法产生复杂无序图形的最典型例子, 由于它的概念简单, 易于用计算机模拟, 而且产生的年代正值分形研究迅速发展的时候, 所以, 它一问世就引起了研究者的极大兴趣, 刺激和带动了广泛的非平衡生长和聚集过程的研究, 直到现在仍然还在对它作研究, 尚未出现这个模型的解析理论。它提供了理解自然界一大类许多其它分形及其形成过程的基础, 包括电沉积过程、无规枝蔓状生长、薄膜晶化成长、疏松岩石溶解等过程。

格点 DLA 的模拟规则是 (图 1.4.4.4-1), 取一个 2 维的方形点阵, 在点阵中央原点处放置一个粒子作为生长的种子, 然后从距原点足够远的圆周界处释放一个粒子, 让它作 Brown 运动或随机行走, 其结果是: 该粒子走到种子的最近邻位置与种子相碰, 这时让粒子粘结到种子上不再运动; 或者粒子走到大于起始圆的更远处 (如 2-3 倍的半径处) 或干脆走到点阵边界, 这时认为粒子走了一条无用的轨迹, 取消该粒子, 把它重新放回原点。因此, 那些有用的粒子与种子相粘结后形成不断生长的聚集集团。

由于这个计算需要产生大量的随机行走轨迹, 因此模拟是很费时间的, 通常情况下所能得到的最大集团也不过是上千个粒子。因此, 可以改进一下算法, 让起始圆比聚集集团约为大一些即可, 省略去从远处走进这个圆周之前所需化的时间。由于随机行走轨迹进入圆周时的位置是随机的, 相当于我们从圆周上随机选取起始点, 故该步骤不会对模型产生其它影响。

由图 1.4.4.4-1 可以看出, DLA 集团的形貌是呈枝蔓状, 具有向四周伸展的大小分枝。形貌的形成过程可以这样定性地理解: 枝状图形生长的原因在于粒子的随机运动, 随机行走或扩散的粒

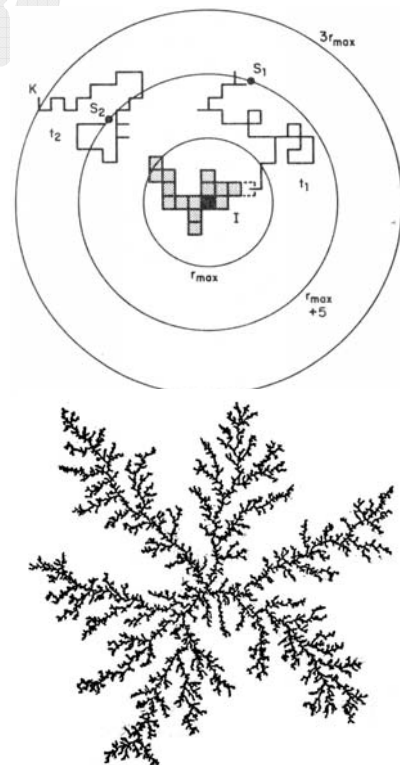


图 1.4.4.4-1 上图是正方格子上的 DLA 模型, 初始种子是中心黑点。设包含聚集集团的半径是 r_{\max} , 粒子从 $r_{\max} + 5$ 的圆周界上释放, 如果它走到 $3r_{\max}$ 远处则中止该粒子轨迹。下图是模拟结果。

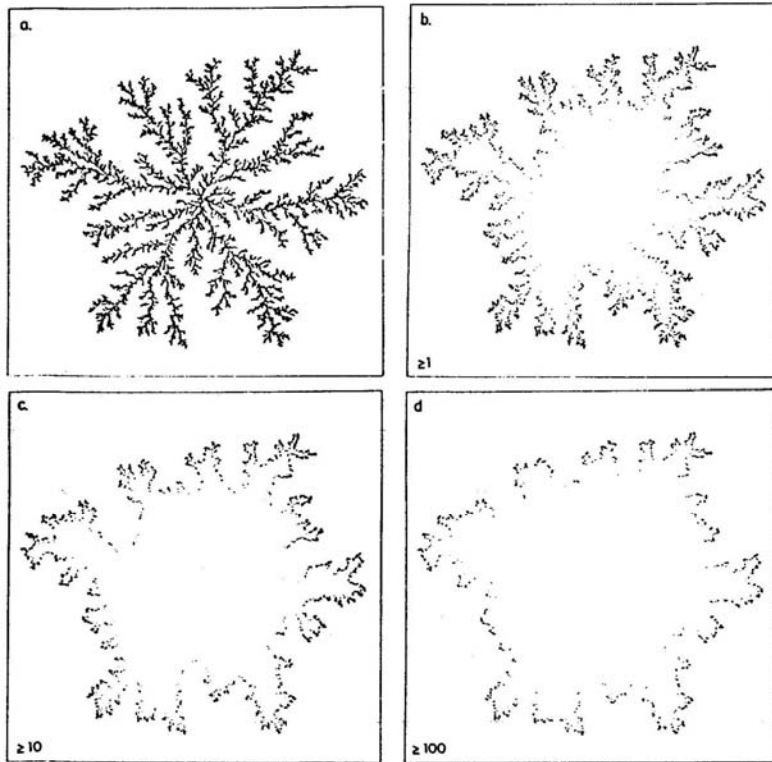


图1.4.4.4-2 2维非格点 DLA 集团的生长速率, (a)是原已形成的集团, (b)–(d)分别是该集团其后至少被访问过1次, 10次, 100次。

子抵达集团时绝大多数聚集在集团的尖端附近, 只有少数粒子进入到沟槽中, 这样使集团显示出各种大小尺度的沟槽和触须。当粒子进入一个沟槽之前, 很有可能碰上一根在外的触须, 因而粒子无法进入沟槽内, 形成屏蔽效应。这一结构反映出生长过程的特征, 即越是尖端处生长得越快, 从而形成枝蔓向外延伸, 越是平坦处生长得越慢, 从而出现沟槽中的空隙疏松结构。这样的形貌只有当粒子粘结到集团而无任何优先选择的方向时才会出现, 但如果要是优先方向的话, 则产生的集团形貌可以是类似于雪花等其它形状。

图1.4.4.4-2给出了由5万个粒子构成的 DLA 集团及其形成后的生长速率, 其模拟方法是: 当随机行走粒子抵达集团的周界上时, 统计访问该位置点的粒子次数, 然后去掉该粒子保持原集团不变, 再释放一个粒子, 如此重复, 最后得到访问周界点的粒子次数分布。访问某点的次数越多说明该点的生长概率越大, 显见, 这样的点在触须的尖端处。

已经在实验上获得了一大类与 DLA 生长极为相似的集团形貌。这里介绍电化学沉积方法。如图1.4.4.4-3所示, 在一个圆形碟子底部覆盖着一层很薄的硫酸铜溶液, 让一个铜制的阴极立在碟子的中央, 一个铜条环绕在碟子的边缘形成阳极, 在两个电极之间加上电压, 几分钟后围绕阴极开始形成铜的沉积, 半小时后即可扩展成若干

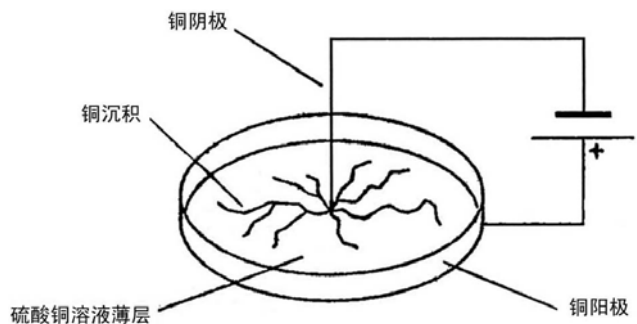


图1.4.4.4-3 电化学方法生成 DLA 集团的示意图。

厘米长。其电解的物理过程是，溶液中的 CuSO_4 分解成铜离子 Cu^{2+} 和硫酸根离子 SO_4^{2-} 并在溶液中随机移动，当加上电压时，铜离子击中阴极，得到两个电子后成为铜原子，由于原子间的短程吸引势相互作用，铜原子凝聚以铜的形式沉积，后续击中该已沉积铜处的铜离子再持续地以铜的形式沉积，所以沉积物将从阴极向外生长。其过程与上面的 DLA 模拟的过程接近。

严格说来，铜离子是按一种偏压随机行走方式粘结上集团的，但是电场并非是均匀的，触须处的电场要强，因而粒子更容易粘结到触须上。加上电压之后电解液中形成对流也将对生长形貌产生影响。另外，离子并非都是从无穷远处释放的，而是在溶液中均匀分布的。因此，有理由相信，只有在小电压情况下的生长才对应于 DLA 模型。

图 1.4.4.4-4 是在浸泡过硫酸/硫酸铜溶液的过滤纸上用上面的电化学方法得到的铜沉积形貌。显然，小电压 0.5V 情况下的形貌类似于图 1.4.4.4-2 中的 DLA，而在稍大的 0.7V 下的图形则与图 1.4.4.2-3 中的弹道模型或与我们在下面所述的 Levy 随机行走下的 DLA 修正模型的模拟结果更为相似。在更高的电压下，它逐渐趋于径向偏压的 DLA 模型。应用分形维数还可以定量地描述图形的几何形貌，因为 DLA 图形本身具有自相似性。因此，可以比较实验图形和不同计算模型下所得图形的分形维数以确认与实验相对应的行走模型或参数。

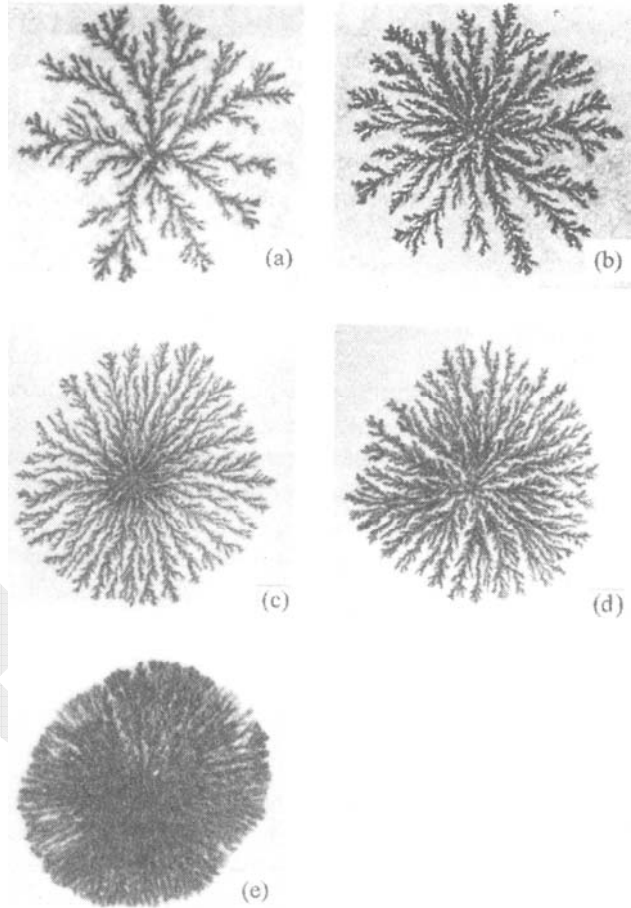


图 1.4.4.4-4 电化学方法生成出的 DLA 集团，(a)-(e)图中所加的电压分别是 0.5, 0.7, 0.8, 1.6, 3.0V。

1.4.4.5 Laplace 生长

在电化学生长 DLA 集团时，所有进行随机行走的铜离子模拟了服从 Laplace 方程

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (1.4.4.5-1)$$

的标量电场势 ϕ ，该方程的边界条件是：在足够远处的外边界，离子以常速率供给，势为常数， $\phi = \phi_0$ 。当充分接近集团并到达集团的边界后，离子失去电荷进行沉积，中央电极处的势为 0， $\phi = 0$ 。这种移动边界条件下的问题常被称为 Stefan

问题。实际上，也可把方程 (1.4.4.5-1) 看成是稳态下的扩散方程 (1.4.1.4-1) 式，这时，在正方格子中，随机行走进行扩散的粒子处于格点 (i, j) 的几率满足

$$P_{i,j} = (P_{i-1,j} + P_{i+1,j} + P_{i,j-1} + P_{i,j+1})/4, \quad (1.4.4.5-2)$$

这正是 Laplace 方程 $\nabla^2 P = 0$ 的离散化形式 (我们将在后面有限差分法中叙述)，因此，扩散几率与上面的两个电极之间的电势有相同的行为，它们成正比的关系，我们称这是 DLA 边界条件下的 Laplace 生长。后面介绍的介电击穿模型中也是 Laplace 生长，但边界条件不同。

上面的 Laplace 生长同时也给我们提供了求解微分方程的另一条思路。更一般地，我们可以用随机行走的方式来求解 Poisson 方程，

$$\nabla^2 \phi(x, y) = q(x, y), \quad \phi|_{\Gamma} = \Phi. \quad (1.4.4.5-3)$$

Laplace 方程是 Poisson 方程当 $q=0$ 时的特殊形式。对于以边长为 h 的等间距分割的正方形格子 (图 1.4.4.5-1)，上面的方程的离散化形式是

$$\phi_{i,j} = (\phi_{i-1,j} + \phi_{i+1,j} + \phi_{i,j-1} + \phi_{i,j+1} - h^2 q_{i,j})/4. \quad (1.4.4.5-4)$$

为讨论方便，将上式改写成

$$\phi_0 = \sum_{k=1}^4 p_{0,k} \phi_k - h^2 q_0/4, \quad p_{0,k} = 1/4. \quad (1.4.4.5-5)$$

$p_{0,k}$ 看成是从 0 点行走到 k 点的几率。

设我们从体系内部任选第 (i, j) 格点即 0 点开始进行随机行走，当选中邻近 4 个格点之一的 m 点时，则 $\phi_0 = \phi_m - h^2 q_0/4$ ；然后粒子又从 m 点行走到它的邻近格点 n 点时，又可从 n 点算出 m 点的值， $\phi_m = \phi_n - h^2 q_m/4$ 。此时可将 0 点的值写成， $\phi_0 = \phi_n - h^2 (q_0 + q_m)/4$ ，如此重复 K 步，直到随机行走到边界 Γ 上的一点 s 时，记下边界值 $\Phi(s)$ ，故有

$$\phi_0 = \Phi(s) - \frac{h^2}{4} \sum_{k=1}^{K-1} q_k. \quad (1.4.4.5-6)$$

这是对第一条行走轨迹得到的结果，重复 N 次计算后，可以求得平均值为

$$\langle \phi_0 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \phi_0^{(n)} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left\{ \Phi(s^{(n)}) - \frac{h^2}{4} \sum_{k=1}^{K^{(n)}-1} q_k^{(n)} \right\}. \quad (1.4.4.5-7)$$

特别是对于 Laplace 方程，某一点的值是大量从此点出发随机行走到边界上的值的统计平均。

[作业]: 模拟二维 DLA 的生长过程。并采用随机行走方法求解电化学生长 DLA 集团附近的电势分布。

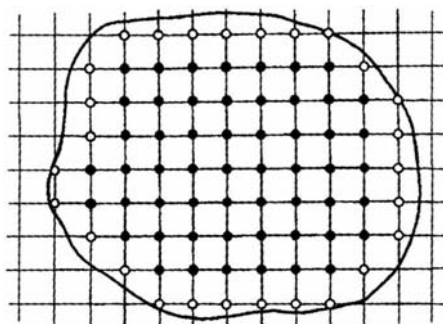


图 1.44 边界值问题的离散化示意图，黑圈表示内部待解的空间点，空心圈表示已知值的边界点。

1.4.4.6 其它生长模型

在通常的随机行走中，我们假定行走的步长是一定的，在格点模型中步长即为格子边长。而在 Levy 随机行走或飞行中，步长 s 是按幂次律分布的，

$$p(s) = \begin{cases} s^{-\alpha}, & \text{if } s \geq 1 \\ 1, & \text{if } s < 1 \end{cases} \quad (1.4.4.6-1)$$

将 DLA 中的定步长随机行走换成 Levy 行走或飞行，行走时粒子粘在路径中所遇见的聚集集团的第一个粒子上，飞行时粒子只粘结在它的航程终点处。

对应于不同的参数 α ，Levy 行走或飞行生长模型形成一个家族，Eden 模型、弹道聚集模型和 DLA 模型是该家族中的特别成员。图 1.4.4.6-1 中给出了不同参数下的 Levy 行走模拟的结果。对于 $\alpha = 0$ 的行走，它对应的是弹道聚集模型。而对于 $\alpha = 0, s = 1$ 的飞行，对应的是 Eden 模型。

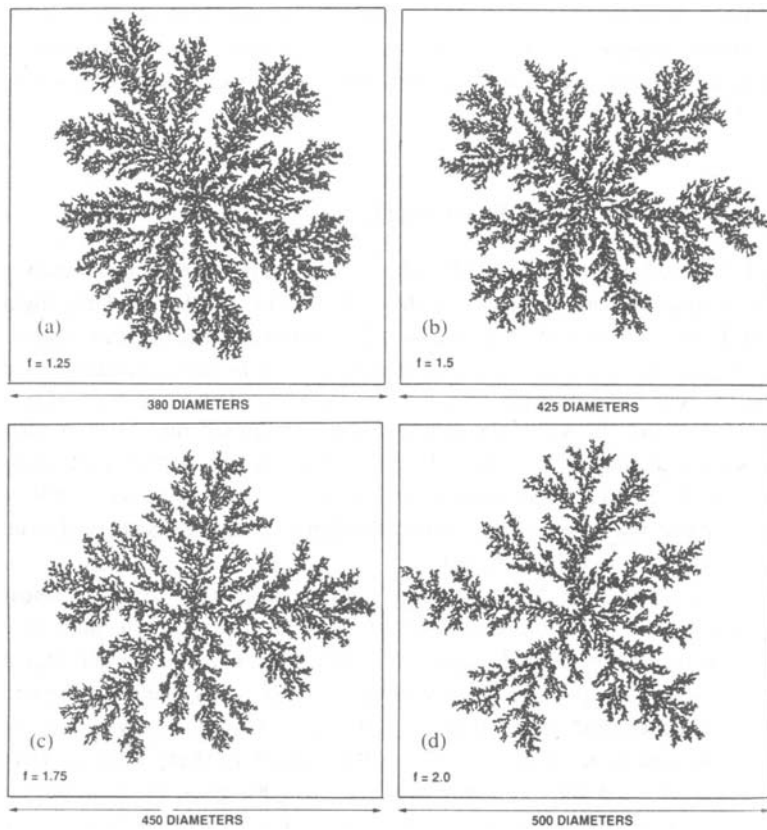


图 1.4.4.6-1 非格点 Levy 随机行走生成的 DLA 集团。(a)-(d) 中的 Levy 步长参数 α 分别是：1.25, 1.5, 1.75, 2.0。

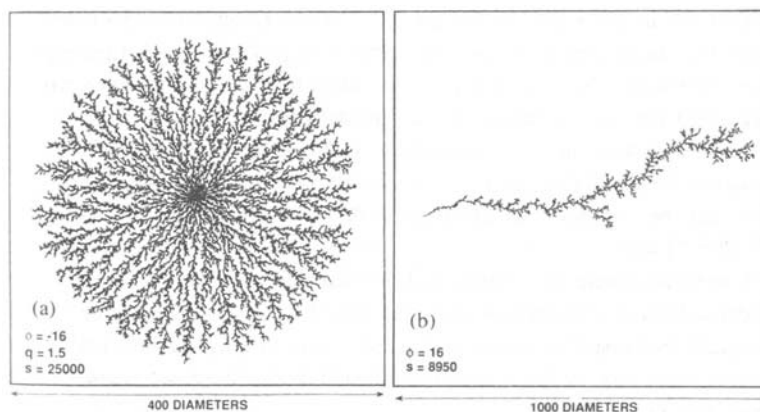


图 1.4.4.6-2 径向偏压的 DLA 集团。(a) 和 (b) 中的偏压指数 ϕ 分别是 -16 和 16。

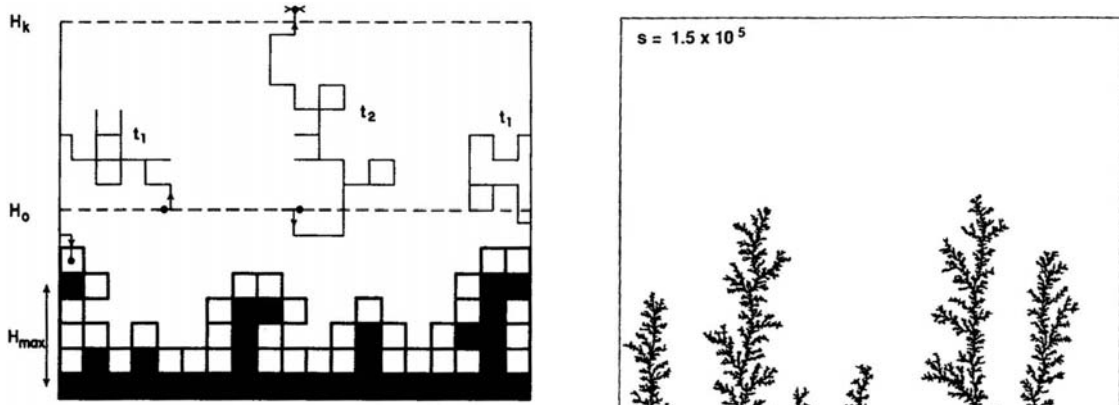


图1.4.4.6-3 1+1维的扩散沉积模型。在示意图(左)中,黑块表示已沉积原子,它们周边的空方块表示下一步可以生长的位置。当粒子 t_1 随机行走至边界上时应用周期性边界条件,最终到达沉积位置,而粒子 t_2 走出的位置太远不能沉积,此时取消该粒子。右图是模拟结果。

另外,还可以对 DLA 模型作这样的修正,即当粒子进行随机行走并接触到集团时,它粘结到集团的几率正比于位置径向距离的指数律 r^ϕ ,在此径向偏压下产生的图形(图1.4.4.6-2)是类似于图1.4.4.4-4中高电压情况下的图形,因此,偏压效应模拟了电化学沉积时的流体流动效应。此外,还可以设想流体中粒子所受的力,从而模拟更加真实的物理过程。

类似于弹道沉积模型,我们也可以设计扩散受限沉积模型,图1.4.4.6-3给出了该模型的示意图和模拟结果,它的生长图形更像小草,与弹道沉积模型结果(图1.4.4.3-1)相差很大。

自然界中实际情况下的非平衡晶体生长形态更为复杂,某些采用气相沉积方法制备的纳米材料具有千姿万态的结构,远远超过人们的想象力。由于材料生长结构的复杂性,人们对于这种晶体生长机制的微观动力学研究总是怀有极大兴趣。这里我们仍只考虑简单的图形。图1.4.4.6-4是电化学沉积硫酸亚铁时生成的枝晶形貌的显微图像。它的生成方法是:在两片紧夹着的载玻片之间注入 $FeSO_4$ 溶液,再引入分别用纯铁和石墨制成的阳极和阴极,通以电流后在室温下可通过显微镜观察到电化学沉积晶体的生长过程。它所形成的枝晶形貌有两种形态:枝晶有明显主干,其旁边有许多侧枝。而称为密枝的是没有主干,它有许多无规分枝。实验观察说明,枝晶和密枝是可以相互转化的,并且是交替产生的。其过程是,开始时是以枝晶形态生长,到一定时候尖端会发生分裂,此时生长速率锐减,接着开始密枝形生长。在密枝中,其尖端长得最快的又会发展成枝晶。图1.4.4.6-5则是实验观察到的类似于 DLA 生长的另一种情形,它是由溅



图1.4.4.6-4 $FeSO_4$ 电解沉积结晶形貌, A为枝晶, B为密枝。

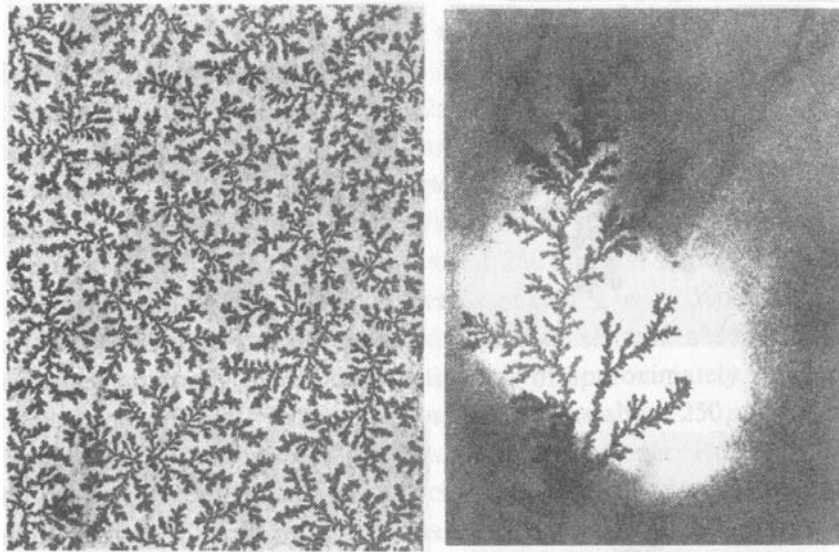


图1.4.4.6-5 薄膜生长中形成的DLA型图形。右边是在蓝宝石衬底上溅射镀膜形成NbGe₂薄膜时的光学显微照片,左边是在碳衬底上蒸发镀膜GeSe₂薄膜时的电子显微照片,两种情形下的集团尺度约为10微米程度。

射或蒸发原子镀膜时在薄膜中出现的集团聚集图形。

还有一个在结果上与 DLA 模型极为相似的是吸引势相互作用模型。同样,粒子是从非常远处开始添加到聚集集团上的,但这个粒子不是走的 Brown 运动轨迹,而是按力学的决定论轨迹行走的,其聚集集团与粒子之间的吸引力是

$$\mathbf{F} = \sum_{i=1}^N \frac{\Delta \mathbf{r}_i}{|\Delta \mathbf{r}_i|^{1+\zeta}}, \tag{1.4.4.6-2}$$

其中的求和是对集团中的所有 N 个粒子进行的, $\Delta \mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{R}$, \mathbf{r}_i 是集团中第 i 个粒子的位矢, \mathbf{R} 是运动粒子的位矢。实际计算时,粒子的移动是在力的作用方向上每次移动一个小距离,新坐标是 $\mathbf{R}' = \mathbf{R} + (\mathbf{F}\delta/F)$, 其中 δ 是一很小的数。粒子

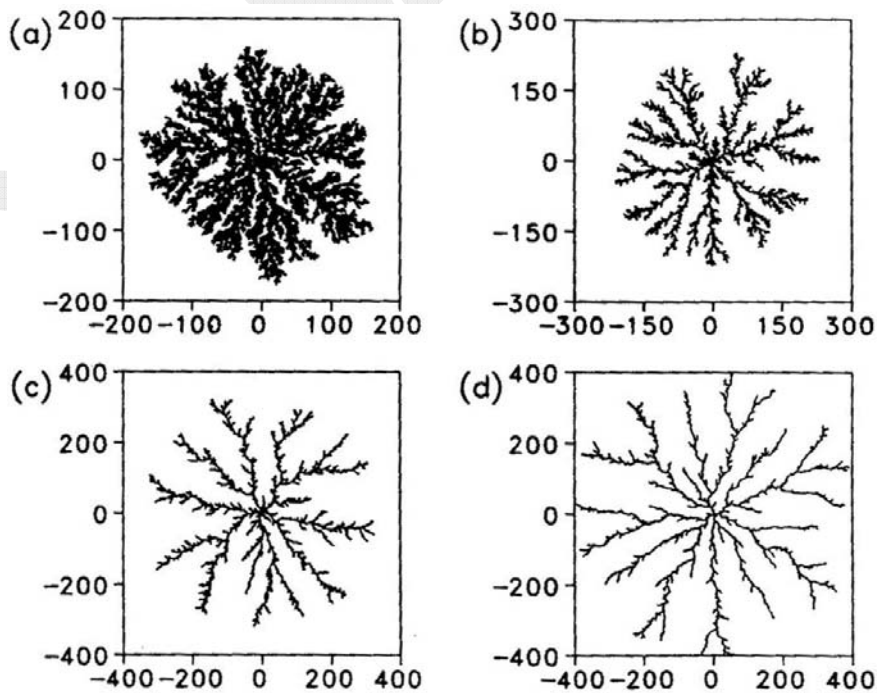


图1.4.4.6-6 相互作用模型下由12000个粒子形成的的聚集集团。(a)-(d)中的相互作用参数 ζ 分别是2, 3, 4, 5。

走到新位置后，再次计算相互作用力，如此反复直到粒子碰到集团。这样的计算方式与分子动力学方法很相似。

图1.4.4.6是对不同的相互作用参数模拟的结果。当 $\zeta = 2.7$ 时得到的图形与DLA图形非常相似，现在还不是很清楚，这种相似性是否说明DLA模型与相互作用模型之间存在着什么必然的关系。但至少可以说明，如果不考虑集团内部粒子之间的相互作用的话，外部粒子通过Coulomb相互作用($\zeta = 2$)进入集团后不会形成星系结构!

1.4.4.7 介电击穿模型

顾名思义，介电击穿模型原来就是用来理解在气体、液体、固体绝缘体中介电击穿中所产生的分枝状击穿图像，最典型的例子莫过于大气中的击穿现象—闪电(图1.4.4.7-1)。在这个模型中，假定击穿图形的生长速率是电势 Φ 的梯度的函数，即 $v = f(\nabla_n \phi)$ ， \mathbf{n} 垂直于图形界面。与DLA模型相同，电势服从于Laplace方程(1.4.4.5-1)式，但此时的边界条件是，在已被占据的格子上 $\phi = \phi_0$ ，而在远处 $\phi = 0$ ，首先，需要数值求解离散方格点阵上的Laplace方程式

$$\phi_{i,j} = (\phi_{i-1,j} + \phi_{i+1,j} + \phi_{i,j-1} + \phi_{i,j+1})/4, \quad (1.4.4.7-1)$$

这是程序中最耗时间的部分，需要一些技巧和加速方法。通常，假设格点扩散的生长速率是

$$v_{i,j} = n |\phi_0 - \phi_{i,j}|^\eta, \quad (1.4.4.7-2)$$

n 是已被占据的格子数目， η 是速率参数，于是环绕已占据格子周界上的一个空格子被占据的几率是

$$p_{i,j} = v_{i,j} / \sum v_{i,j}, \quad (1.4.4.7-3)$$

其中求和遍历周界上所有可以被占据的空格子，根据该几率随机选择一个格子进行占据，然后重新计算生长速率。可以将该模型与DLA相比较，DLA中的生长速率为

$$v_{i,j} = (\phi_{i-1,j} + \phi_{i+1,j} + \phi_{i,j-1} + \phi_{i,j+1})/4. \quad (1.4.4.7-4)$$

介电击穿模型也有非常多的变种，可以用来模拟树枝状固化过程。在模拟方法上，也提出来一些模型以使得每次生长时不止选择一个格点进行占据。另外，提出了标势满足的其它方程下的生长模型，如 $\nabla^4 \phi = 0$ 。



图1.4.4.7-1 闪电的分枝形态。

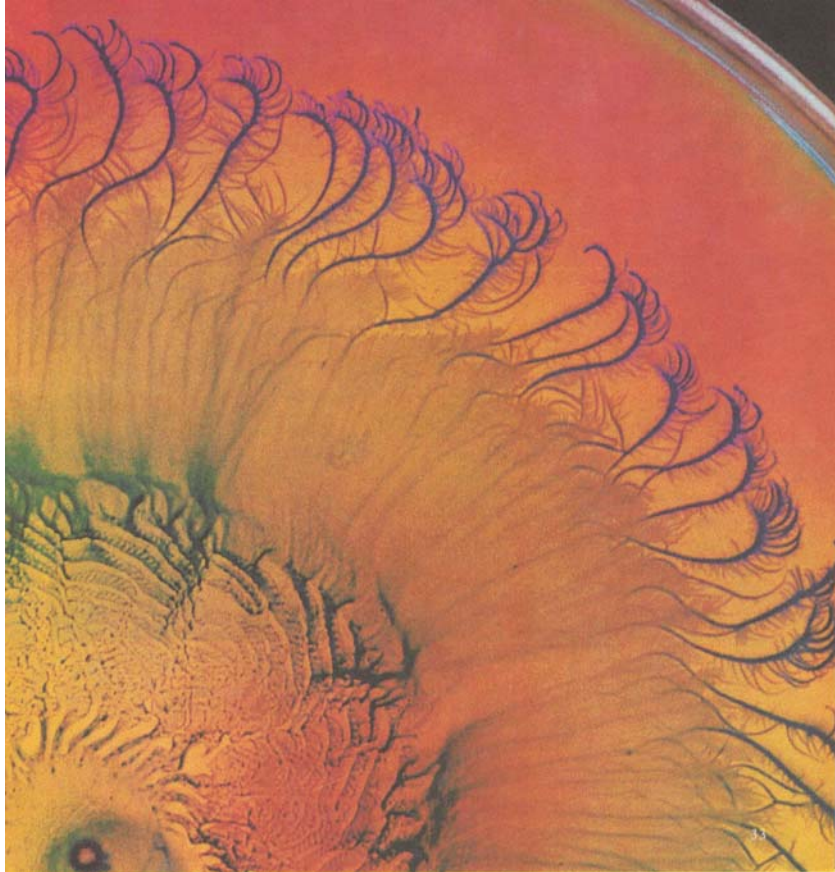
[课题]: 自设一种 2 维的生长模型, 或在已知的模型基础上设计一种变形的模型。用 Monte Carlo 方法进行模拟, 给出结果。

[课题]: 下图所示是枯草杆菌在软琼脂盘中生长的卷曲图形。可以看出, 这是一种介于规则和无规之间的生长图形, 向左方的卷曲是一个主要特征, 但是每一支的卷曲样式是不同的。在软琼脂上, 细菌是可以移动的, 显微镜下可以观察到每个细菌在开始发生卷曲时就显著变长了, 尽管这种变化有利于细菌运动并且增长了它们接近食物的机会, 但尚不知发生转变的原因 (详细参见《科学—Scientific American》1999 年第 1 期)。试从生长的几何学出发提出一个模型, 探讨卷曲图形的生长过程。

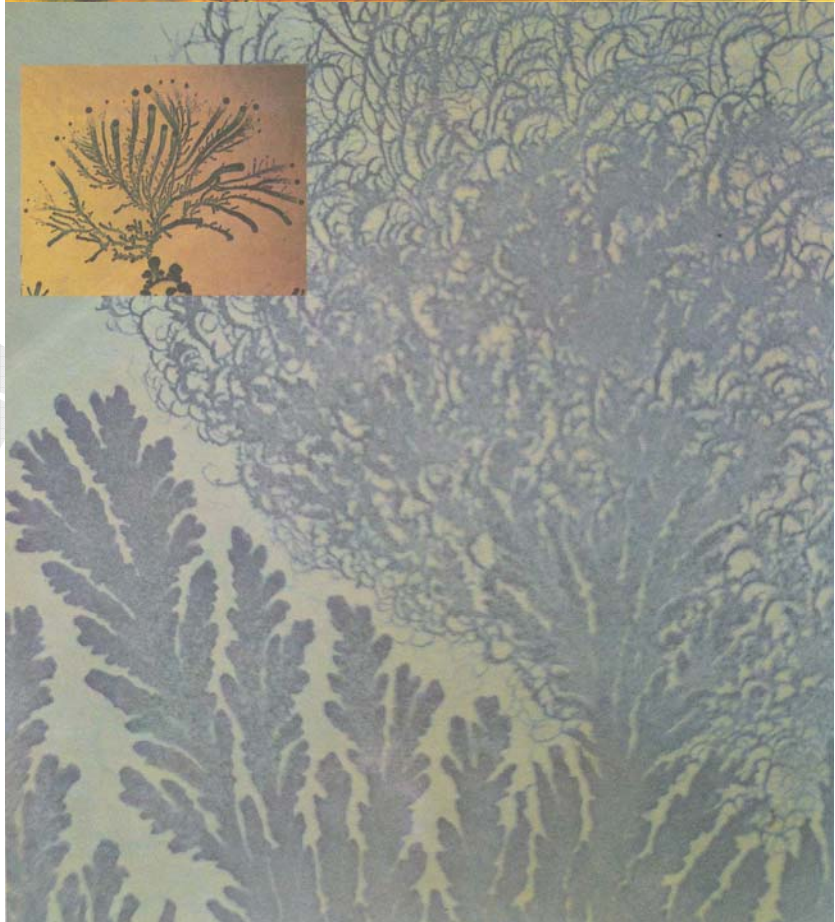
参考文献

- [1] R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids* (Wiely, 1983) (中文译本: R. 泽仑 (著), 黄响 等 (译), 《非晶态固体物理学》, 北京大学出版社, 1988 年) (该书公式较少, 主要论述物理概念。第三章讨论有机高分子与 SAW 模型)。
- [2] P. Meakin, *Fractal, scaling and growth far from equilibrium* (Cambridge Univ. Press, 1998) (《分形、标度及远离平衡态的增长》, 清华大学出版社影印版, 2000 年) (综述了各种生长模型和计算结果)。

图一 枯草杆菌在软琼脂中的卷曲生长情况。为突出视觉效果，培养基中加入了食物颜料，被菌落的不同部分选择性地吸收了。



图二 把硬琼脂中的枯草杆菌移到软琼脂后，分枝开始卷曲，有机物突变成更长的形状，移动得更快，但倾向于向一边生长，从而发生卷曲。这种非对称现象最有可能是由促进每个细菌生长的螺旋形尾部造成的。而在极为坚硬的琼脂中，枯草杆菌聚集成紧密的旋转涡旋状，从而将培养基分割成圆形锯齿状形态。菌落相互配合向外扩张(插图)，锯齿就是每个分枝顶端的黑点。



§1.5 粒子输运问题

Monte Carlo 方法应用的一个非常重要的研究领域是物质中粒子输运过程以及粒子碰撞过程的模拟，实际上这也是 Monte Carlo 方法的发源领地。自上世纪 50 年代起，除了模拟核反应中产生的亚原子粒子（中子、质子、介子、电子、光子）后，随着各种原子和亚原子粒子源（包括离子束、电子束、正电子束、光子）在材料科学领域以及高能粒子射线在辐射医学领域内的广泛应用，粒子输运的模拟方法已经发展得相当成熟，它是 Monte Carlo 方法应用于直接模拟物理过程的最经典问题。

以材料中产生的中子为例，它从诞生至死亡的整个过程可以用一个随机过程描述。起始时，粒子以一定几率随机产生，其初始位置（源有一定大小）、能量（非单色源情形下）、发射方向均是随机变量。在其后的历史运动过程中，其随机性一直保持，如行走一步的距离、紧跟的相互作用类型、散射后的方向和能量等等。根据散射机制，还可能有粒子的湮没和二次粒子的产生。物理上，我们只能够确定这些变化的几率或散射/反应截面，而不能对每个粒子确定它在何时何地确切地将发生什么事情，这就是我们为什么要用 Monte Carlo 方法研究粒子输运过程的根本原因。处理粒子输运问题的另一种方法是求解 Boltzmann 输运方程，与 Monte Carlo 方法相比，它的缺点是：一是难于解析求解，其次是难于将物理模型的细节考虑进来。而 Monte Carlo 方法中，可以采用精确到任意近似程度的物理模型和数学公式，只要模型中考虑到了某种物理过程和事件，就可以将计算结果和实验相比较验证模型的准确性。特别是，材料的几何边界条件可以任意，因此 Monte Carlo 方法针对于实际应用特别有益。

在各种应用领域内有相应的计算模型及模拟方法，已开发了大量的模拟程序。但原则上，这些模拟方法的框架基本相同，相异之处是对于具体问题需要采用不同的物理模型和公式，如需考虑粒子的种类、粒子的能量、碰撞和散射机制、经典或量子处理方法等等。

1.5.1 电子

1.5.1.1 应用领域

在扫描电子显微学、电子能谱分析、电子束光刻等研究领域，Monte Carlo 方法几乎是模拟电子束与固体材料的相互作用过程的唯一实用方法。用于这类研究的实验装置其主要构成为（图 1.5.1.1-1）：电子枪，用于产生 1-100keV 能量范围的单色电子束；电子光学系统，用于聚焦电子束于固体样品表面和进行 xy 方向上的扫描，束斑在 10nm-10 μ m 尺度；信号检测器，用于收集各种电子和光子信号进行成像或作谱学分析。其物理机理是：当高能电子束入射到样品中时，将与原子碰撞发生大量多次的弹性散射，最终造成电子束作用区域的扩散；同时，入射电子和样品原子的芯电子或价电子进行非弹性散射，形成能量转移从而在相互作用区域内激发电子信号及 X 光信号（图 1.5.1.1-2），而原入射电子能量降低

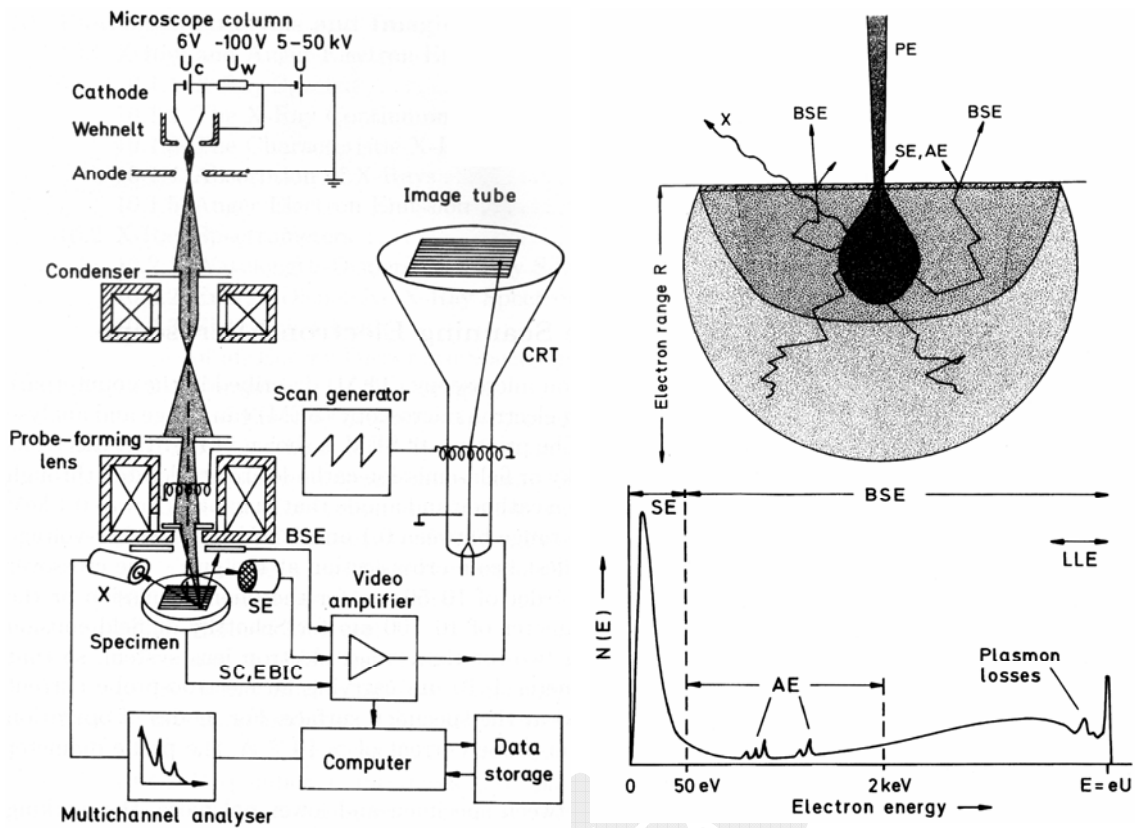


图 1.5.1.1-1 扫描电子显微镜原理示意图。BSE 为背散射电子，SE 为二次电子，SC 为样品电流，EBIC 为电子束诱导电流，X 为 X 光。

图 1.5.1.1-2 各种信号产生的相互作用区域示意图(上)以及相应的能量分布(下)。AE 为 Auger 电子。

最终会被样品吸收成为样品电流或逸出表面成为背散射电子。激发出的信号中的一部分经过类似的散射过程也可以从样品表面逸出。它们携带有材料原子组成的信息 (Auger 电子、背散射电子、特征 X 谱线)、材料表面形貌特征 (二次电子)、磁畴或铁电畴衬度 (背散射电子)。在电子束光刻中，根据掩膜图形组成原子量的不同，形成透射电子信号强度衬度，并且由于电子束的能量损失使光刻胶曝光。所有这些相互作用过程和信号的形成过程均可以进行计算机模拟。

1.5.1.2 弹性散射模型

电子的随机行走完全是由于它与材料中的粒子进行随机碰撞的结果，Monte Carlo 方法模拟的基本程序是，将粒子处理成为一个经典粒子，它的单步随机行走步长由平均自由程或总散射截面决定，每次散射时都将作为另一步随机行走。散射时的角度和能量变化以及随机行走步长均由相应的几率密度分布 (即散射截面) 进行抽样得到。要准确地描述这种散射过程，首先必须从理论上 (或经验上) 给出散射截面，无论它是数值的还是解析的，建立一个 Monte Carlo 模型就是具体指定这些相关截面或等价物理量的计算方法。这与前面纯数学抽象性的 RW 模拟有很大不同，即物理事件的模拟必须采用具有准确量纲和恰当数值的物理量。

电子的散射分为弹性散射和非弹性散射两类。而弹性散射是由于电子电荷与原子核的 Coulomb 势场相互作用的结果，散射时系统的总能量和总动量守恒，

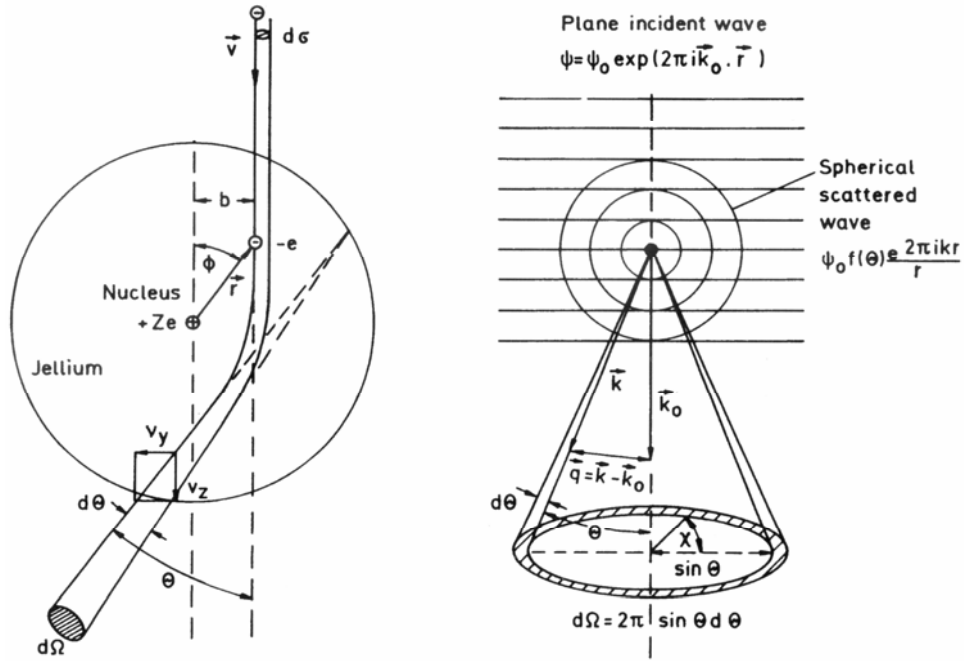


图 1.5.1.2-1 左图为电子与原子核弹性散射的示意图。在小面积 $d\sigma$ 中的电子运动方向偏转 θ 后被散射到立体角 $d\Omega$ 中。右图为波动力学中电子散射的图像，散射后球面波在 θ 角方向的振幅为 $f(\theta)$ ，动量转移为 $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ ，而散射前后的波矢大小不变， $k = k_0 = 1/\lambda$ ，能量也不变。

但核的反冲可以忽略，因此散射电子的能量守恒，仅仅是运动方向发生偏转，即有动量转移，其散射角的分布可用微分散射截面进行描述。弹性散射的处理方法主要有经典和量子两类。按经典力学，其微分散射截面就是 Rutherford 截面，

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_R = \frac{Z^2 e^4}{4E^2 (1 - \cos\theta + 2\zeta)^2}, \quad (1.5.1.2-1)$$

其中， Z 为原子量即质子数， θ 是散射角（图 1.5.1.2-1）。参数 ζ 描述核外电子云对 Coulomb 势的屏蔽效应，否则向前散射（ $\theta = 0$ ）的截面是发散的。即完整的相互作用势能可写成 Coulomb 屏蔽势的形式：

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{Ze^2}{r} + \sum_{i=1}^Z \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} \approx -\frac{Ze^2}{r} e^{-ar}. \quad (1.5.1.2-2)$$

在非相对性量子力学中，需要计算散射波函数

$$\psi(r) = \psi_0 \left[e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \right]. \quad (1.5.1.2-3)$$

中的散射振幅 $f(\theta)$ ，它与微分散射截面的关系为

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_B = |f(\theta)|^2, \quad (1.5.1.2-4)$$

在 Born 近似（高能快电子近似）下，将势能（1.5.1.2-2）代入散射振幅公式，

$$f(\theta) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}, \quad (1.5.1.2-5)$$

其中动量转移为 $q = 2k \sin(\theta/2)$ ，可以验证上式导出的就是 Rutherford 公式。在模拟中采用 Rutherford 公式的好处是由其解析性，因此可以进行直接抽样。缺点是近似程度差，特别是对于重原子和小于数 keV 的低能范围区内，Born 近似已不再成立，不能应用。

严格准确的截面应该由相对论性的波动方程 - Dirac 方程导出，N.F. Mott(他因非晶态无序体系的电子结构研究获得 1977 年 Nobel 物理学奖)于 1929 年首先得到其解的数学表达式，称为 Mott 截面。与非相对性情形不同的是，这时我们必须考虑到电子的自旋，因此对应自旋取向的不同方向，散射波函数为

$$\begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} = \psi_0 \begin{pmatrix} e^{ik_0 r} + f(\theta) e^{ikr}/r \\ g(\theta) e^{ikr}/r \end{pmatrix} \quad (1.5.1.2-6)$$

其中的 $g(\theta)$ 为自旋反转振幅，它与微分截面的关系为，

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_M = |f(\theta)|^2 + |g(\theta)|^2 \quad (1.5.1.2-7)$$

用分波法可以得到振幅的表示式为

$$\begin{aligned} f(\theta) &= \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} \left[(l+1)(e^{i2\delta_l^+} - 1) + l(e^{i2\delta_l^-} - 1) \right] P_l(\cos\theta) \\ g(\theta) &= \frac{1}{2ik} \sum_{l=1}^{\infty} \left(-e^{i2\delta_l^+} + e^{i2\delta_l^-} \right) P_l^1(\cos\theta) \end{aligned} \quad (1.5.1.2-7)$$

其中 $P_l(\cos\theta)$ 和 $P_l^1(\cos\theta)$ 是 Legendre 函数和一阶联立 Legendre 函数，对应自旋取向的相移 δ^\pm 由中心势场中 Dirac 方程的径向解得到。此时，将屏蔽 Coulomb 势写成几个 (1.5.1.2-2) 项的和，

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{Ze^2}{r} \sum_i a_i e^{-b_i r} \quad (1.5.1.2-8)$$

其中各项的系数可以通过拟合 Hartree-Fock-Slater 原子波函数或重原子的 Tomas-Fermi 模型得到。具体计算细节在此不作叙述，我们仅讨论其结果。

Mott 截面与 Rutherford 截面在数 10keV 能量以上几乎一样，低能下的差异主要在于，Rutherford 截面是随角度平滑变化的，而 Mott 微分截面中在特定的大散射角度处有极大值分布。可以认为它们是由许多散射分波干涉的结果，这是一个相对论性量子力学效应，而电子在原子蒸气中的散射实验测量结果与计算得到的 Mott 截面几乎完全一致。该效应只是对于低速电子才显著，这里的相对论效应不是通过 Lorentz 因子表现的，而是由于低速下电子围绕势场中心有较大的偏转，即有大的角动量，因此自旋 - 轨道耦合能量项有较大的贡献。

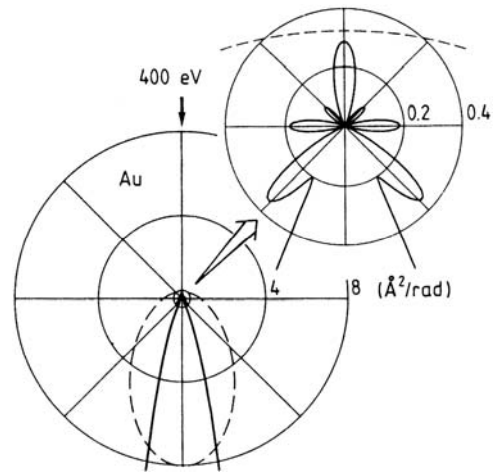


图 1.5.1.2-2 Mott 弹性散射微分截面 (实线) 与屏蔽 Rutherford 公式 (虚线) 的比较。

模拟中采用 Mott 微分截面时是以数值表的形式。把微分截面对角度进行积分可以得到电子-原子的弹性散射总截面，

$$\sigma_{el} = 2\pi \int_0^\pi (d\sigma/d\Omega) \sin\theta d\theta. \quad (1.5.1.2-9)$$

由此可以得到电子在材料中的弹性散射平均自由程，

$$\lambda_{el} = 1/N\sigma_{el}, \quad (1.5.1.2-10)$$

这里的 $N = N_A \rho / A$ 是单位体积中的原子数， N_A 是 Avogadro 常数， ρ 是质量密度， A 是原子量。

1.5.1.3 Bethe 阻止本领

电子在物质中与原子的电子云发生碰撞，造成散射电子的能量损失。原子电子因而获得能量形成电子态的激发，这个激发过程是相当复杂的。H. Bethe (他因核反应理论以及恒星能量源的发现于 1967 年获 Nobel 物理学奖) 发展出了一套描述原子激发态的理论，尽管这个理论相当简练，忽略了许多细节，但抓住了本质，其中引入的概念仍是现代理论的基础。

Bethe 将原子的 $|n\rangle$ 电子态视为谐振子，振子能量 $\hbar\omega_n$ 即为该壳层内的电子结合能。散射电子的状态由能量损失 $\hbar\omega$ 和动量转移 $\hbar q$ 确定，因此需要决定关于 ω 和 q 的双重微分截面。考虑原子从基态 $|0\rangle$ 到多个激发态 $|n\rangle$ 之间的跃迁，该微分截面为

$$\frac{d^2\sigma_{in}}{dq d\omega} = \frac{4\pi e^2}{a_0 q^3} \frac{1}{E} \sum_n |F_{n0}(\mathbf{q})|^2 \delta(\omega - \omega_{n0}), \quad (1.5.1.3-1)$$

其中的 F 称为非弹性散射因子，

$$F_{n0}(\mathbf{q}) = \langle n | \sum_{j=1}^Z e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} | 0 \rangle. \quad (1.5.1.3-2)$$

其它相关的物理量还有：微分振子强度，

$$\frac{df(\mathbf{q}, \omega)}{d\omega} = \sum_n f_{n0}(\mathbf{q}) \delta(\omega - \omega_{n0}) = \frac{\hbar\omega}{(\hbar q)^2 / 2m} \sum_n |F_{n0}(\mathbf{q})|^2 \delta(\omega - \omega_{n0}), \quad (1.5.1.3-3)$$

其中的 $f_{n0}(\mathbf{q})$ 称为一般振子强度。因此，知道了原子波函数原则上可以计算出振子强度和微分截面。将微分截面对 ω 和 q 积分，并区别每一个离散电子能级到真空能级的跃迁，在 $q \rightarrow 0$ 的极限下，可以近似得到电离截面 σ_n ，将其乘以散射电子用于电离原子的能量损失值 $\hbar\omega_n$ 以及物质的原子数密度后，得到单位距离上电子的能量损失值，

$$\left(-\frac{dE}{ds} \right)_{Bethe} = N \sum_n \int \hbar\omega_n d\sigma_n = \frac{2\pi e^4 N Z}{E} \ln \left(\frac{1.166E}{I} \right), \quad (1.5.1.3-4)$$

该式称为 Bethe 阻止本领，也可以从直线入射电子与圆轨道上以频率 ω_n 运动电子进行碰撞的经典力学得到，其中的 I 为平均电离能，仅与原子量的大小有关。

Bethe 阻止本领描述了非弹性散射的电子能量损失的整体贡献，而不去仔细辨别其中的细节。采用该式作为非弹性散射的基本公式的优点在于其简便性，在 高能区间（10keV 以上）非常准确（需对上式作相对论性修正），这样使得模拟计算非常迅速，因此是早期 Monte Carlo 模拟中的所采用的最初模型，历史上对 Monte Carlo 模拟技术的发展起了很大作用。

1.5.1.4 内壳层电离

固体中原子的内壳层电离是非弹性散射的一个重要机制，尽管它发生的几率不太高，即电离截面较其它机制的截面要小几个数量级（图 1.5.1.4-1），但因其能量损失值非常大，是内壳层结合能的量级，故对电子的阻止本领的贡献来说，它与其它非弹性散射机制的差别不是那么大（图 1.5.1.4-2）。而我们只能对轻元素的内壳层严格地计算出振子强度，实用上较多采用由电离截面实验值所拟合出的经验曲线，这样的曲线仅是电子能量与内壳层结合能之比（过压比）的函数， $\sigma_n = \sigma_n(E/E_n)$ ，一般只对 K 和 L 壳层适用。如果要在 Monte Carlo 模拟中直接模

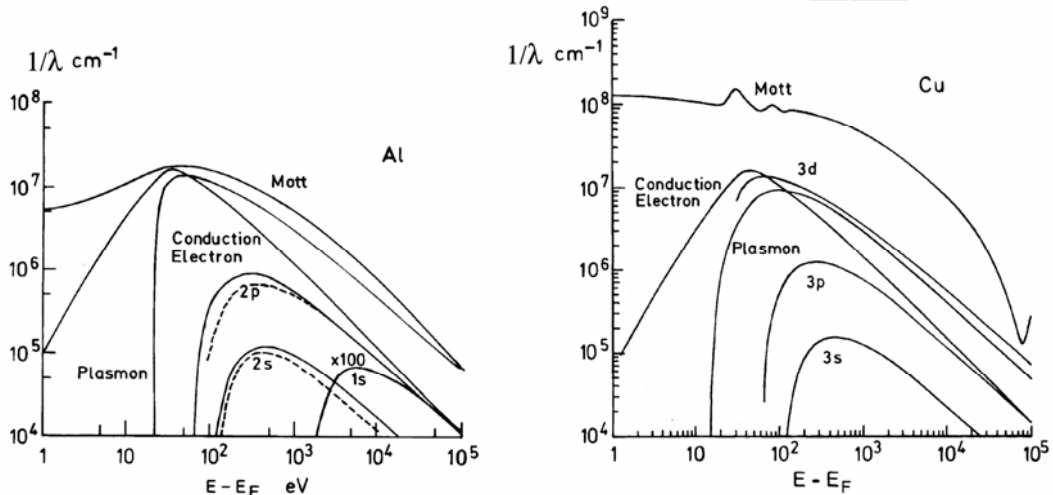


图 1.5.1.4-1 各种散射机制对应的平均自由程的倒数（即散射截面）随电子能量变化的关系。

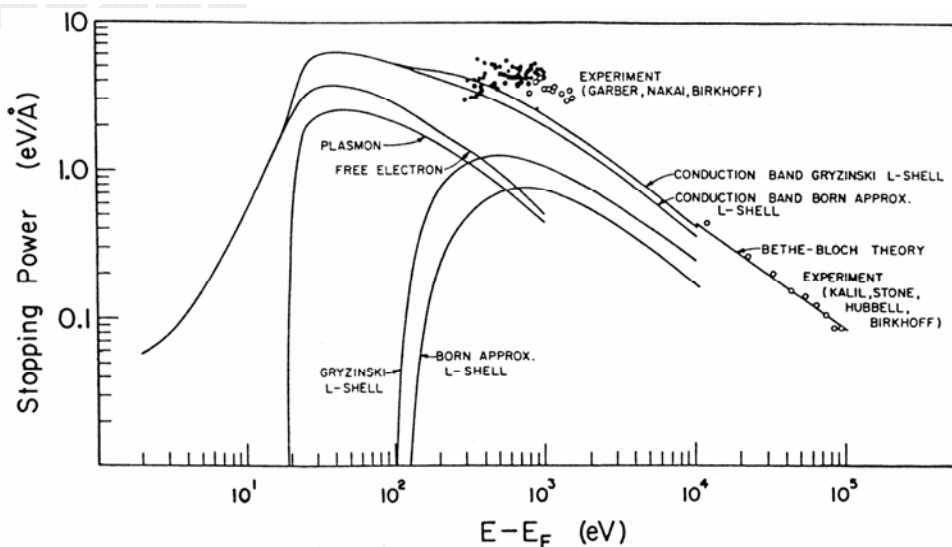


图 1.5.1.4-2 各种非弹性散射机制对应的阻止本领随电子能量变化的关系。

拟原子的电离过程, 则不仅需要知道电离截面, 还需要知道能量损失的微分截面 $d\sigma_n/d\Delta E$ 。唯一的一个普适公式是 Gryzinski 由经典粒子二体碰撞理论导出的。其微分截面是

$$\frac{d\sigma_n}{d(\Delta E)} = \pi e^4 z_n \frac{1}{(\Delta E)^3} \frac{E_n}{E} \left(\frac{E}{E+E_n} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{\Delta E}{E} \right)^{E_n/(E_n+\Delta E)} \times \left[\frac{\Delta E}{E_n} \left(1 - \frac{E_n}{E} \right) + \frac{4}{3} \ln \left(2.7 + \sqrt{\frac{E-\Delta E}{E_n}} \right) \right], \quad (1.5.1.4-1)$$

其中 z_n 是结合能为 E_n 壳层的电子数。将其乘以固体的原子数密度, 并积分后可得固体中该壳层的总电离截面,

$$N\sigma_n = N \int_{E_n}^E \frac{d\sigma_n}{d(\Delta E)} d(\Delta E) = \pi e^4 N z_n \frac{1}{E_n^2} \frac{E_n}{E} \left(\frac{E-E_n}{E+E_n} \right)^{3/2} \left[1 + \frac{2}{3} \left(1 - \frac{E_n}{2E} \right) \ln \left(2.7 + \sqrt{\frac{E}{E_n} - 1} \right) \right]. \quad (1.5.1.4-2)$$

此式显示, 只有当电子的能量高于结合能时 ($E > E_n$), 才可能有内壳层电离, 而能量损失的区间是, $E_n < \Delta E < E$ 。内壳层电离的阻止本领是

$$\left(-\frac{dE}{ds} \right)_n = N \int_{E_n}^E (\Delta E) \frac{d\sigma_n}{d(\Delta E)} d(\Delta E) = \pi e^4 N z_n \frac{1}{E} \left(\frac{E-E_n}{E+E_n} \right)^{3/2} \left[\ln \left(\frac{E}{E_n} \right) + \frac{4}{3} \ln \left(2.7 + \sqrt{\frac{E}{E_n} - 1} \right) \right]. \quad (1.5.1.4-3)$$

1.5.1.5 等离子体激发

在固体中, 原子受到周围其它原子势场的影响, 电子波函数可能发生交叠, 导致电子态能级的扰动。特别是外壳层的电子将脱离原子的束缚, 成为固体中共有的价电子, 原来的离散能级组成连续分布的能带结构, 所有价电子填充该分布直到一个最大值 Fermi 能。对于近完全自由的价带电子和导带电子, 它们可以在正离子实的背景上形成电荷密度的一种集体震荡, 其波动频率或量子能量 $\hbar\omega_p$ 有确切的值, 它与价电子密度有关:

$$\omega_p = \sqrt{4\pi N e^2 / m}, \quad (1.5.1.5-1)$$

其中 N 为价电子密度。因为它是正负

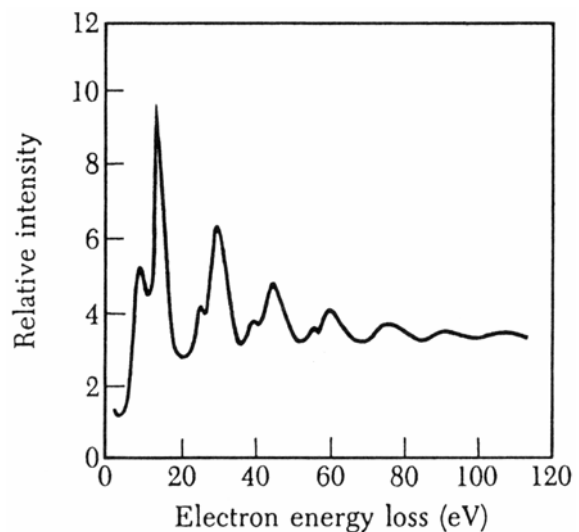


图 1.5.1.5-1 实验测定的由 Al 表面反射的电子能量损失谱。强峰是等离子体激元的体模式, 强峰低能侧相伴的是表面模式, 多个峰为电子多次激发等离子体激元后的多次散射效应。

电荷组成的等离子体的固体对应，其能量量子（约为 $5 - 30\text{eV}$ ）称为等离子体激元（plasmon）。入射到固体中的电子，只要能量高于 $\hbar\omega_p$ ，就可以激发离子体激元震荡（图 1.5.1.5-1）。

对于 Fermi 球中的价电子，还有一种激发机制，即电子 - 空穴对的产生。这是 Fermi 能量之下的单独电子激发，从而在填满的 Fermi 球中留下一个正电荷空穴。等离子体激元和电子 - 空穴对激发是电子在近自由电子金属材料中能量损失的重要机制，虽然每次散射时电子的能量损失值较小，但其散射截面相当大。Lindhard 首先由电磁理论推导出电子态的激发截面，它是以介电函数 $\varepsilon(q, \omega)$ 的形式给出的，其后的多体量子理论也得到完全相同的结果。

1.5.1.6 介电函数模型

根据多体量子理论，介电函数 $\varepsilon(q, \omega)$ 描述了由大量相互作用电子构成的介质对于一个外电荷的电场扰动所产生的响应。响应的物理本质是相互作用电子体系的电子态激发，所需的能量由外电荷提供，因此入射电子发生能量损失。介电函数是一复函数，其虚部就描写了电子的能量衰减，非弹性散射双重微分截面是，

$$\frac{d^2\sigma_{in}}{d(\hbar\omega)dq} = \frac{1}{\pi a_0 E} \text{Im} \left\{ \frac{-1}{\varepsilon(q, \omega)} \right\} \frac{1}{q} \quad (1.5.1.6-1)$$

其中， $\text{Im}\{-1/\varepsilon(q, \omega)\}$ 称为能量损失函数，波矢 q 是动量转移，对应于电子散射角度，频率 ω 描述能量损失。因此，如何求得介电函数或能量损失函数是正确描述非弹性散射的关键。

准确的 Lindhard 介电函数既包含了离子体激元也描述了电子 - 空穴对，由于其数学表示式相当复杂，这里不再给出其具体形式，图 1.5.1.6-1 显示一个无衰减等离子体激元色散曲线以及 (q, ω) 平面上的单电子激发区域。

另外一个较为简单的介电函数模型是近自由电子气的 Drude 模型，它来自于

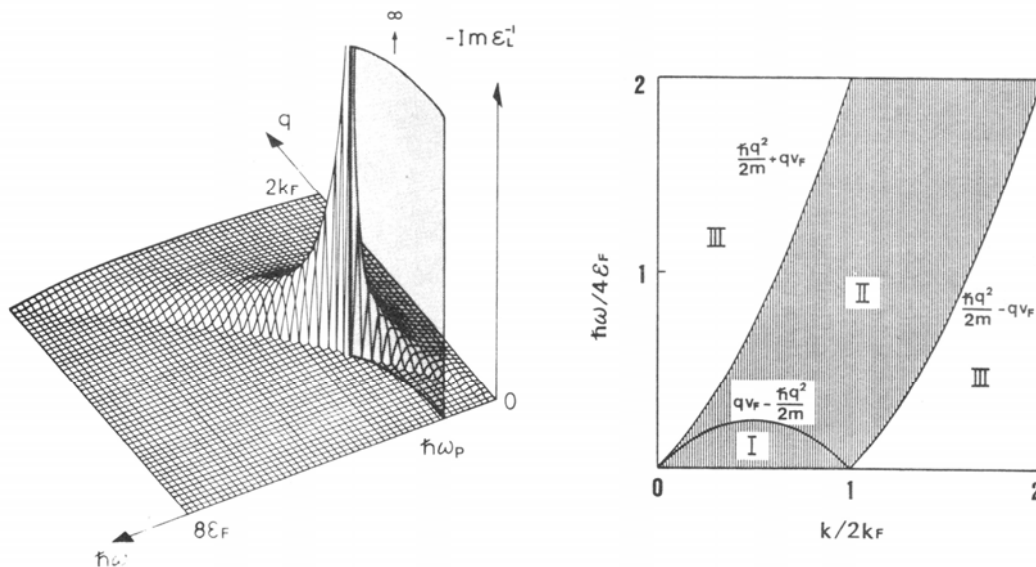


图 1.5.1.6-1 由 Lindhard 介电函数得到的能量损失函数（左），趋于无穷大的曲面对应等离子体激元的色散。右图阴影区为单电子激发区域。

光吸收和色散的 Lorentz 经典理论。该理论中，将束缚于原子核的电子云看成是有阻尼损耗的谐振子，电子的经典运动方程为

$$m\ddot{\mathbf{r}} + m\gamma\dot{\mathbf{r}} + m\omega_0^2\mathbf{r} = -e\mathbf{E}', \quad (1.5.1.6-2)$$

式中的 \mathbf{E}' 是局域电场， $m\gamma\dot{\mathbf{r}}$ 是耗散项，表示能量损失，而 $m\omega_0^2\mathbf{r}$ 是谐振子的 Hooke 恢复力。将局域电场认为是以 $e^{-i\omega t}$ 的方式随时间而变化的，同样在 \mathbf{r} 中也含有该时间因子，因此上式的解为，

$$\mathbf{r} = -\frac{e\mathbf{E}'/m}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega}, \quad (1.5.1.6-3)$$

诱导偶极矩为

$$\mathbf{p} = -e\mathbf{r} = \frac{e^2\mathbf{E}'/m}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} \equiv \alpha(\omega)\mathbf{E}'. \quad (1.5.1.6-4)$$

式中 $\alpha(\omega)$ 为单个原子电子云的极化率。如果单位体积内有 N 个原子，则宏观极化 \mathbf{P} 与极化率 $\chi(\omega)$ 的关系为

$$\mathbf{P} = N\langle\mathbf{p}\rangle = N\alpha(\omega)\langle\mathbf{E}'\rangle \equiv \chi(\omega)\mathbf{E}. \quad (1.5.1.6-5)$$

局域电场的平均值 $\langle\mathbf{E}'\rangle$ 一般不等于宏观电场 \mathbf{E} ，因为平均是对原子的局域区域取的。对于近自由电子金属来说，价电子是非束缚的，其电子云分布在整个固体内，它们感受到的平均电场即是宏观电场。但对这些价电子，我们仍用上述的有损耗的谐振子模型进行处理。因此得，

$$\chi(\omega) = N\alpha(\omega) = \frac{Ne^2/m}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega}. \quad (1.5.1.6-6)$$

现在以原子极化率定义介电函数 $\varepsilon(\omega)$ 。因为电位移矢量为

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} \equiv \varepsilon(\omega)\mathbf{E}, \quad (1.5.1.6-7)$$

将 (1.5.1.6-5) 和 (1.5.1.6-6) 代入后即得

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi(\omega) = 1 + \frac{4\pi Ne^2}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega}. \quad (1.5.1.6-8)$$

根据等离子体激元频率 (1.5.1.5-1) 式，其实部和虚部分别为 (图 1.5.1.6-2)，

$$\varepsilon_1 = 1 + \frac{\omega_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2}, \quad (1.5.1.6-9)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\gamma\omega\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2}. \quad (1.5.1.6-10)$$

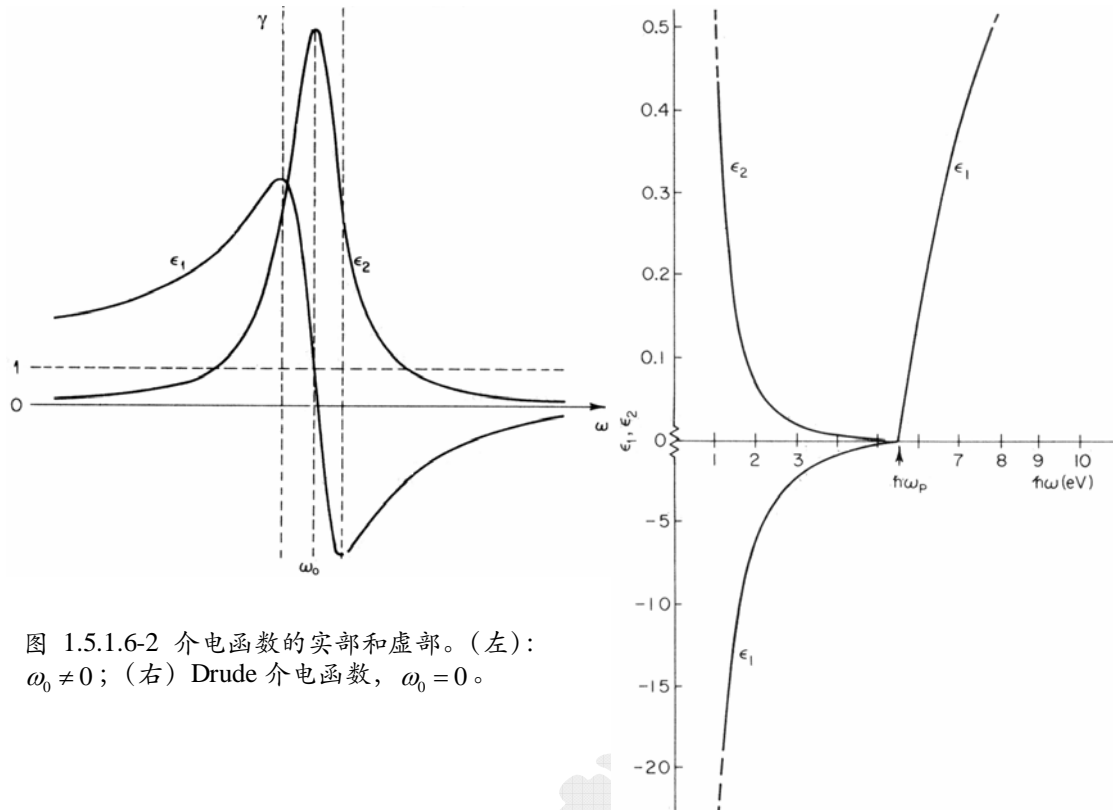


图 1.5.1.6-2 介电函数的实部和虚部。(左): $\omega_0 \neq 0$; (右) Drude 介电函数, $\omega_0 = 0$ 。

$\omega_0 \neq 0$ 的模型适用于绝缘体, 对于自由电子金属的 Drude 介电函数(图 1.5.1.6-2)就是在 (1.5.1.6-8) 式中取 $\omega_0 = 0$:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}, \quad (1.5.1.6-11)$$

由此得到的能量损失函数 $\text{Im}\{-1/\epsilon(\omega)\}$ 在 $\omega = \omega_p$ 处有一 Lorentz 型峰值分布, 因此可以说, Drude 介电函数是描述等离子体激元激发和相应的能量损失的最简单模型。

但这些理论模型仍然是简化和理想的模型。实际固体中的电子态激发是相当复杂的过程, 其中包含能带间跃迁、带内跃迁、非理想等离子体激元、单电子激发、内壳层电离等等, 这些过程很难用单一的介电函数理论加以统一的描述。但是, 利用实验数据却可以作出这样的描述, 利用包括同步辐射在内的各种光学测量手段以及电子谱学已经可以能够提供材料在各个光学波段内的复折射率函数 $\tilde{n} = n(\omega) + ik(\omega)$, 它与介电常数 $\epsilon(\omega)$ 的关系为

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2, \quad \epsilon_2 = 2nk, \quad (1.5.1.6-12)$$

由此我们可以得到 $\hbar\omega$ 从低能的声子激发、等离子体激元激发, 到中能的带间跃迁, 直到甚高能下的内壳层激发在内的整个能量损失谱。如图 1.5.1.6-3 所示是银的光学能量损失函数 $\text{Im}\{-1/\epsilon(\omega)\}$, 它有极为尖锐的体等离子体激元峰(但由于电子间的相互作用, 峰位与 (1.5.1.5-1) 式相差甚远), 在中能区有复杂结构分布的带间跃迁分布, 高能处有电离边。因此在计算模拟中更为恰当的是采用介电函

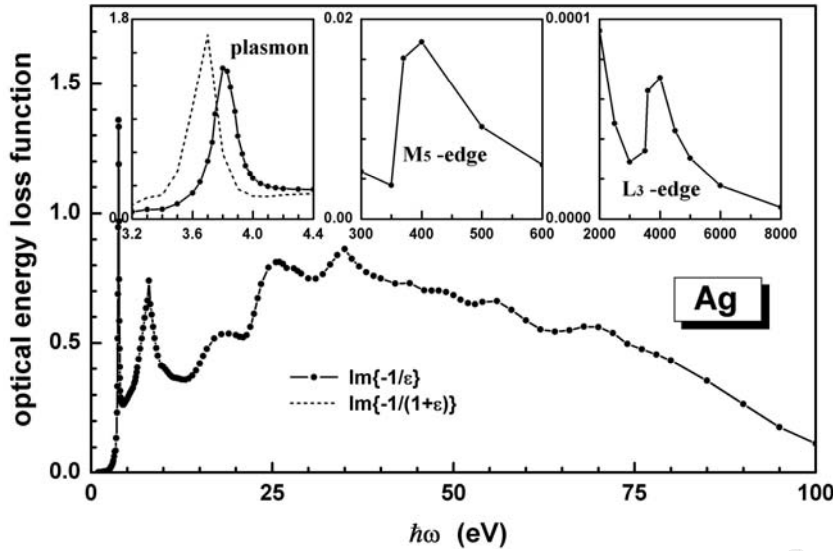


图 1.5.1.6-3 光学能量损失函数的实验谱。

数的实验数据，再由实验光学能量损失函数 $\text{Im}\{-1/\epsilon(\omega)\}$ 推出更为一般的（即 $q \neq 0$ ）能量损失函数 $\text{Im}\{-1/\epsilon(q, \omega)\}$ ，并代入到 (1.5.1.6-1) 中去，得到包含所有非弹性散射机制在内的非弹性散射微分截面。这样处理电子非弹性散射的方法是目前 Monte Carlo 模型中最为准确的。

1.5.1.7 Monte Carlo 模型和步骤

用 Monte Carlo 方法模拟电子在物质中的散射和输运过程的基本步骤和随机行走的模拟是基本类似的，不同的是，这里所有物理量均需由相应的截面抽样获得。一个电子的轨迹并不含有真实的物理意义，但对大量粒子轨迹的模拟来说，其统计结果应该在一定准确度上描述了实验中的物理过程。如在使用电子束作为激发源的通常实验条件下，电子束流强度在 1nA 量级以上，则 1 秒钟内打到固体样品中的电子数目为 10^{10} 量级，而计算时所能模拟的电子轨迹数常在 $10^7 - 10^8$ 量级（所耗时间约为 10^5 秒）。

一个具体的 Monte Carlo 模型和模拟步骤与所采用的截面有关。我们先考虑一个完整的散射模型。设已由弹性散射和非弹性散射微分截面求得了平均每单个原子的总截面为，

$$\sigma_t = \sigma_{el} + \sigma_{in}, \tag{1.5.1.7-1}$$

也可以将上式用弹性散射平均自由程和非弹性散射平均自由程表示，乘以固体的原子数密度 N 后得

$$\lambda_t^{-1} = N\sigma_t = N\sigma_{el} + N\sigma_{in} = \lambda_{el}^{-1} + \lambda_{in}^{-1}. \tag{1.5.1.7-2}$$

考虑一强度为 I_0 的电子束穿过 ds 厚度的物质层后，其强度衰减与总截面是成比例的， $dI = -IN\sigma_t ds$ ，因此未被散射的粒子束流为

$$I = I_0 \exp(-N\sigma_t s) = I_0 \exp(-s/\lambda_t). \tag{1.5.1.7-3}$$

由此，我们认为粒子进行随机行走的步长 s 的几率分布是服从指数分布的，即为

(1.2.1.1-7) 式,

$$p(s) = \lambda_i^{-1} \exp(-s/\lambda_i). \quad (1.5.1.7-4)$$

步长的抽样为 (1.2.1.1-9) 式。

电子在走过该步长以后, 将进行散射, 其散射类型 (弹性或非弹性) 由另外一个随机数抽样决定, 这是最简单的离散型抽样, 由 (1.2.1.1-2) 式得,

$$\begin{cases} \text{elastic, if } \xi < \lambda_{el}^{-1} / \lambda_i^{-1} \\ \text{inelastic, otherwise} \end{cases}. \quad (1.5.1.7-5)$$

如果材料是由多种原子组成的, 这时还要根据每种原子的浓度和截面确定是那种原子对电子进行散射的, 这也是一个离散型抽样。

如果散射是弹性的, 则电子能量维持不变, 运动方向改变。散射角的抽样利用对于连续型变量分布的 (1.2.1.1-5) 式, 用一个新随机数 ξ ,

$$\xi = \frac{2\pi \int_0^\theta (d\sigma/d\Omega) \sin \theta' d\theta'}{\sigma_{el}} = \frac{\int_0^\theta (d\sigma/d\Omega) \sin \theta' d\theta'}{\int_0^\pi (d\sigma/d\Omega) \sin \theta' d\theta'}, \quad (1.5.1.7-6)$$

对于屏蔽 Rutherford 截面公式, 其抽样角度的表达式是可以解析得到的。对于相对论性的 Mott 截面, 需要将微分截面随角度变化的数值列表, 然后由数值积分并进行插值。散射后的方位角 ϕ 是在 $[0, 2\pi]$ 区间内均匀分布的, 故有抽样

$$\phi = 2\pi\xi. \quad (1.5.1.7-7)$$

但要注意的是, θ 和 ϕ 都是定义在随电子运动的坐标系中, 只能确定电子相对于散射前的方向变化, 电子在固定于样品上的坐标系中的绝对方向需要进行坐标变换求得, 当下一个步长确定后, 可以得到电子下一步的绝对位置 (图 1.5.1.7-1)。

对于非弹性散射, 设我们采用的是介电函数模型, 则能量损失 $\Delta E = \hbar\omega$ 和角度变化均需由相应的微分截面确定, 即

$$\xi = \frac{\int_0^{\Delta E} (d\sigma_{in}/d\Delta E') d\Delta E'}{\int_0^E (d\sigma_{in}/d\Delta E') d\Delta E'}; \quad (1.5.1.7-8)$$

$$\xi = \frac{\int_0^\theta (d^2\sigma_{in}/d\Omega d\Delta E') \sin \theta' d\theta'}{\int_0^\pi (d^2\sigma_{in}/d\Omega d\Delta E') \sin \theta' d\theta'}, \quad (1.5.1.7-9)$$

方位角同 (1.5.1.7-6) 式。在非弹性散射中, 可以认为散射电子的能量损失将转移到固体电子中, 从而激发一个二次电子, 它的能量是散射电子所损失的能量, 运动方向由两体碰撞的动量守恒得到。程序中需要将二次电子的信息 (能量、方向、位置) 暂存于数组中, 继续跟踪散射电子, 直到该电子能量损失殆尽从而停留在固体中, 或者逃逸表面而从材料中发射出去。在追踪完一条电子轨迹后, 从数组中调出二次电子的信息, 按照上述同样的方法进行模拟。这时可能再产生次级的二次电子, 最终形成大量二次电子的级联产生过程。一个 Monte Carlo 模拟

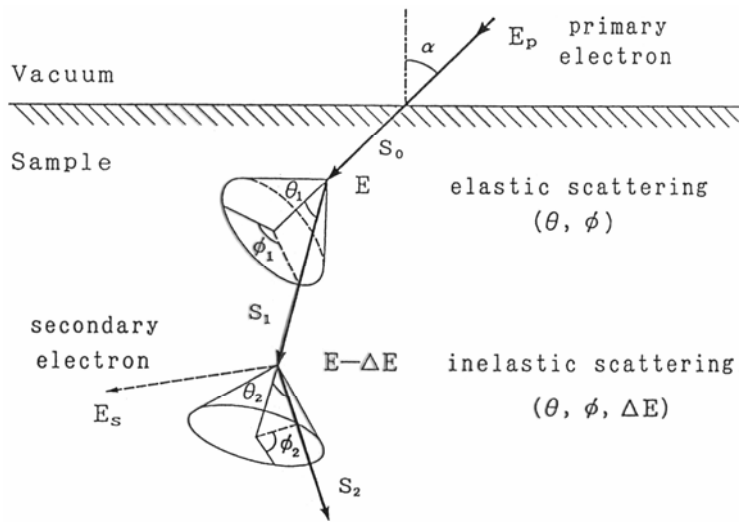


图 1.5.1.7-1 Monte Carlo 模拟单散射事件电子轨迹的示意图。非弹性散射事件中产生二次电子。

计算需要追踪完所有入射到样品中的电子轨迹和在样品中产生的二次电子轨迹。

鉴于几乎所有非弹性散射机制已经自然包含在光学能量损失函数中，上述模拟步骤是一个非常细致的模拟。但是微分截面与多个参数有关，且程序中该截面只能是以数值表的形式存在，所需内存量大，计算时间长。在某些应用领域内，不需要采用非常细致的模拟步骤。例如电子探针微分析学中，用入射电子束激发的原子X射线荧光来分析材料的组成，这时，低能二次电子可以忽略，因为它们的能量远远小于原子内壳层的结合能。另外，非弹性散射机制对电子运动方向的影响很小，其散射角度比弹性散射要小 2 个数量级，也可以忽略。因此只要考虑非弹性散射过程中的能量损失效应，而该效应也可以用单位距离上的能量损失 - 阻止本领加以近似，故最简单的 Monte Carlo 模型即是如下的连续慢化近似模型。

离散的随机散射事件仅为弹性的，即 (1.5.1.7-4) 式中的平均自由程 λ_i 应改为弹性散射平均自由程 λ_{el} ，无需 (1.5.1.7-5)、(1.5.1.7-8)、(1.5.1.7-9) 步，在两次弹性散射之间的能量损失用 Bethe 阻止本领进行计算 (图 1.5.1.7-2)，

$$\Delta E = s \left(-\frac{dE}{ds} \right)_{Bethe} \quad (1.5.1.7-10)$$

另外一种杂化模型是上述模型的修正，即在模拟中也考虑单个的非弹性散射机制，如某个内壳层的电离、等离子体激元激发等，这几个非弹性散射机制可以给出确切的截面，(1.5.1.7-5) - (1.5.1.7-8) 均适用，而散射角度可用简单的经典两体碰撞近似获得，即

$$\sin \theta = \sqrt{\Delta E / E} \quad (1.5.1.7-11)$$

但这几个机制仍少于所有可能的非弹性散射机制，其和不足以给出非弹性散射对能量损失的总的贡献。因此，剩余的那部分贡献由 Bethe 阻止本领与非弹性散射机制阻止本领的差进行描述，即在两次散射事件之间，再插入能量损失值

$$\Delta E = s \left[\left(-\frac{dE}{ds} \right)_{Bethe} - \sum_i \left(-\frac{dE}{ds} \right)_i \right] \quad (1.5.1.7-12)$$

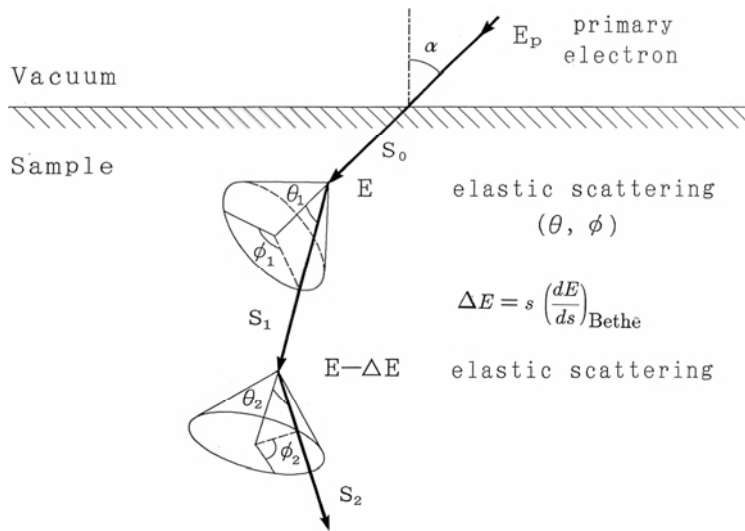


图 1.5.1.7-2 Monte Carlo 模拟连续慢化近似下电子轨迹的示意图，其中忽略二次电子的产生。

其中的求和包括所有模拟的单非弹性散射事件，如对内壳层电离，其阻止本领由 (1.5.1.4-3) 式给出。

1.5.1.8 背散射电子

入射电子束在固体中进行散射后，一部分电子将从样品表面出射，这些电子能量较高，大多经历了若干次散射过程，极少一部分电子只是在表面附近经历弹性散射，因此能量不变，在能谱中呈现为弹性峰。由于这些电子出射的方向与入射方向相反，故称为背散射电子。背散射系数（平均每个入射电子的背散射电子数）在 0.1-0.6 之间。实验中测量出射电子的能谱后，发现在极低能（约为数 eV）

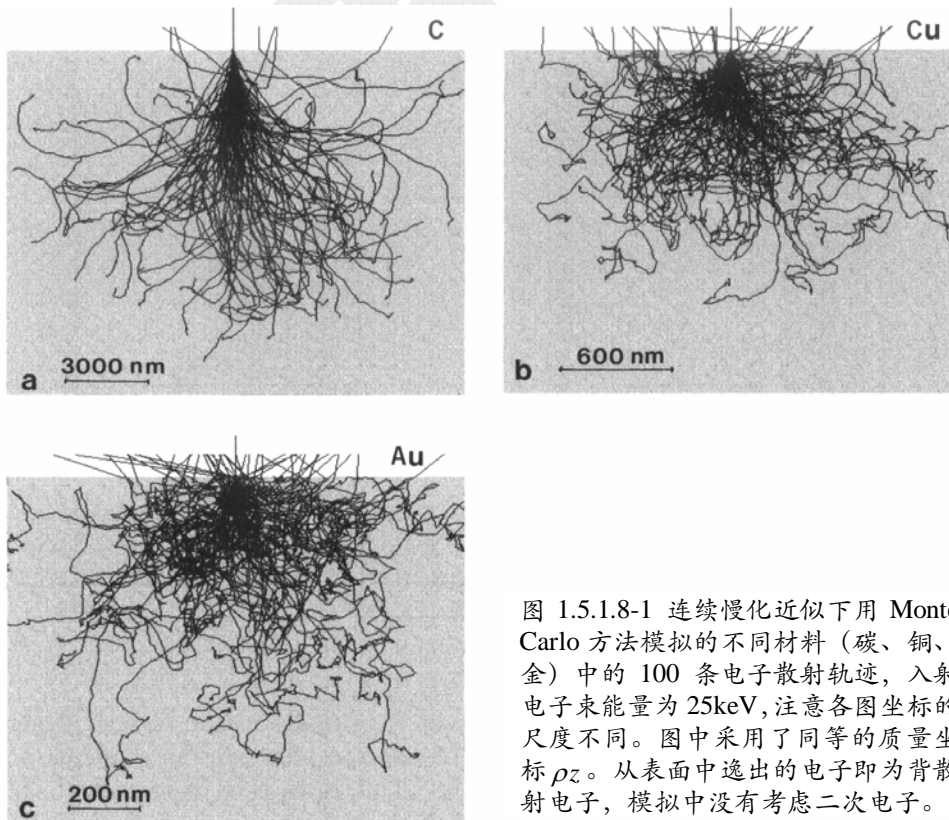


图 1.5.1.8-1 连续慢化近似下用 Monte Carlo 方法模拟的不同材料（碳、铜、金）中的 100 条电子散射轨迹，入射电子束能量为 25keV，注意各图坐标的尺度不同。图中采用了同等的质量坐标 ρz 。从表面中逸出的电子即为背散射电子，模拟中没有考虑二次电子。

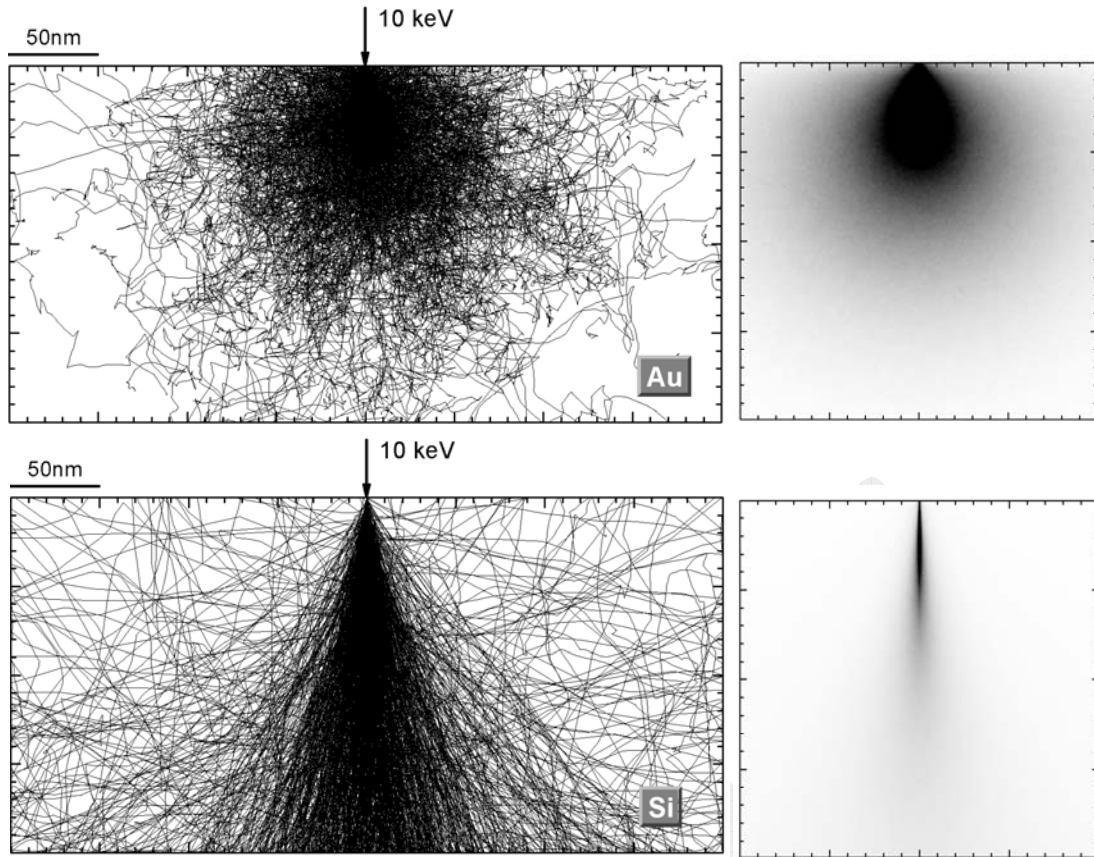


图 1.5.1.8-2 单电子散射 Monte Carlo 方法模拟的电子散射轨迹 (不包含二次电子轨迹) (左)、电子散射位置点的空间密度分布 (右)。图中的坐标尺度相同。材料为金 (上) 和硅 (下)。

附近有一很强的峰,对应于固体样品中激发的级联二次电子,其二次电子产额(平均每个入射电子的二次电子数)很大,约为 1-2 之间,表示一个入射电子至少可以造成一个逸出的二次电子。而固体中位于内部的二次电子不能逸出表面,故在材料中实际产生的二次电子数目约为入射电子的 10^2 量级。背散射电子和二次电子是扫描电子显微镜中成像的主要信号,对其产额和能量分布的计算在电子能谱学和显微学中都是重要的。

图 1.5.1.8-1 和 1.5.1.8-2 显示出模拟得到的材料中电子散射轨迹以及散射区

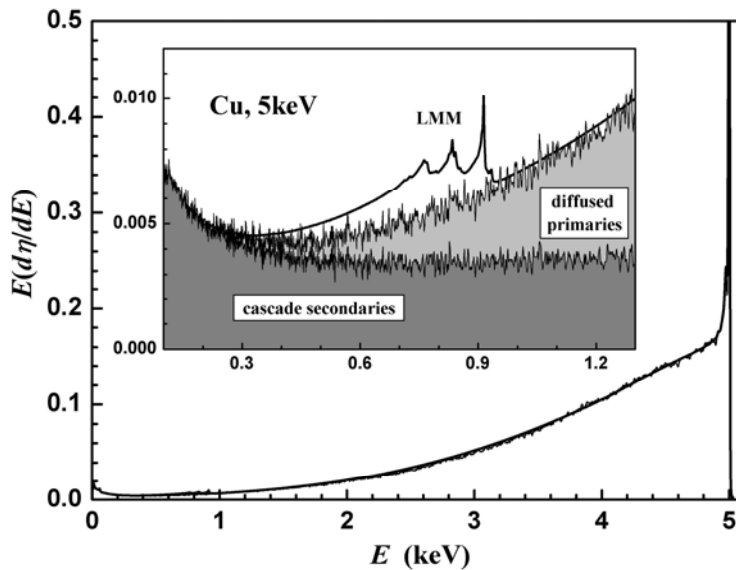


图 1.5.1.8-3 Monte Carlo 方法模拟的背散射电子能谱 (有噪声线) 与实验 Auger 电子能谱直接谱背景 (光滑线) 的比较。较黑的阴影区为二次电子的贡献。注意能谱为 $EN(E)$ 模式,故低能二次电子峰被压抑,高能端的峰为弹性峰。LMM 是 Auger 电子峰。

域分布，它对应了电子束-固体的相互作用体积，各种电子和光子信号均是在此体积内产生的。图 1.5.1.8-3 显示模拟得到的背散射电子能谱与实验的比较。由于在电子与固体相互作用的物理理论上的进展以及计算模拟方法上的发展，这种计算机模拟实验已经能够在很大程度上逼近真实的物理实验。除了上述计算之外，Monte Carlo 方法在若干领域内还有其他应用，如可以模拟出电子束在固体内的能量耗散空间分布，它是电子束光刻术中抗蚀剂曝光过程的主要研究目标；特征和连续 X 射线产生的深度分布以及发射强度，它是电子探针微分析术主要探讨的问题；扫描电子显微学中电子信号的衬度产生机制；定量电子能谱分析学中需要研究 Auger 电子和光电子信号的发射过程以及谱峰背景，等等。

1.5.2 中子和光子

1.5.3 原子和离子

参考文献

- [1] L. Reimer, Scanning Electron Microscopy – Physics of Image Formation and Microanalysis (Springer, 1998) (概述了电子束微分析等领域中涉及的电子与原子和固体相互作用的基本原理)。
- [2] R. Shimizu and Z.J. Ding, Rep. Prog. Phys. **55** (1992) 487. (综述了 Monte Carlo 方法在若干电子与固体相互作用的研究领域中的应用)
- [3] S.A. Dupree and S.K. Fraley, A Monte Carlo Primer – A practical Approach to Radiation Transport (Klumer, 2002) (讨论中子的输运以及核临界问题的模拟)。
- [4] I. Lux and L. Koblinger, Monte Carlo Particle Transport Methods: Neutron and Photon Calculations (CRC Press, 1991) (中子和光子输运问题中的一些高级方法)。

§1.6 逾渗问题

处理强无序和具有随机几何结构的系统的理论方法甚少，其中最好的方法之一是逾渗理论，它是本节的主题。逾渗模型和上节中所述的随机生长一样引人入胜，都属于几何学范畴，其模拟过程就好比在计算机上玩数学游戏般，且它无需经典力学、电动力学和量子力学的知识，作为计算机模拟的入门再合适不过。逾渗模型的重要性在于，它从几何学上为统计物理和凝聚态物理中的一个重要领域—相变理论，提供了一个明确、清晰、直观而又令人满意的模型。它还可应用于广泛的物理现象，甚至有些已越出了物理学的领域。

逾渗理论处理的是无序系统中由于相互连接程度的变化所引起的效应，逾渗模型最富有魅力的方面是由于尖锐的相变存在。随着连接程度（或密度、占据数、浓度）的增加突然发生相变，此时出现长程连接性。正是这种逾渗转变，使得逾渗成为描述多种不同现象的一个自然模型，它也为研究一般的二级相变提供了一个美妙的原型。

1.6.1 逾渗模型

1.6.1.1 何谓逾渗

逾渗（percolation）这个词是由数学家 J.M. Hammersley 在 1957 年创造的，其目的是为了描述流体在无序介质中作随机的扩展和流动。这种流动与通常的扩散是不同的。扩散过程是指粒子在介质中作随机行走，就象在液体中分子作无规热运动一样，它的无规性来自于运动的随机性。这里的无规性是来自于介质本身所具有的无序结构，流体的流动行为可以类似于咖啡通过渗滤壶（percolator），所以 Hammersley 称这种过程为逾渗过程。

逾渗过程是一种极好的教学模型，可借以阐明相变和临界现象的一些最重要的物理概念，Harvard 大学一年级本科生物理实验的一项就是关于逾渗相变的。典型的步骤是（图 1.6.1.1-1），在一个大瓶底放一张铝箔，与电池的一极相连，将大小相同的绝缘玻璃球和金属球混在一起倒入瓶中以得到无规密堆积，再在混合物的顶上面盖上一块皱巴巴的铝箔，通过安培计联到电池的另一极，当有电流的话可由安培计测出。

该实验中电流值 I 是系统参数的函数，这个参数就是金属球的百分比 p 。对一种浓度 p ，反复将瓶子倒空，测得一平均值 \bar{I} ，然后不断改变 p ，重复进行一系列这样的测量，得到函数 $\bar{I}(p)$ 。显然， p 越大，越容易形成通路，电流越大。而当 p 很小时，不可能形成导电通路。现在的问题是， $\bar{I}(p)$ 的形式究竟是怎样的，特别是区分有电流与无电流时的临界浓度到底是多少，临界值表示能

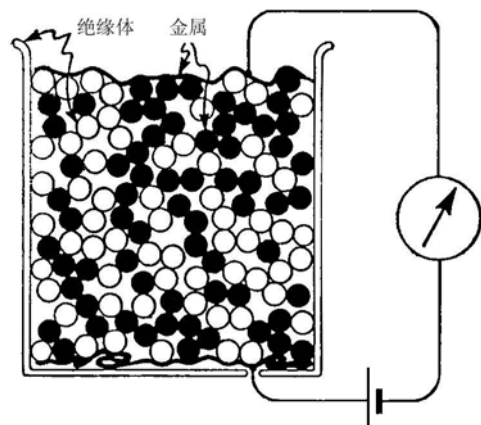


图 1.6.1.1-1 Fitzpatrick 等人的实验(1974)。

维持导电状态时的金属球的最小百分数。这一简单实验中同时含有几方面的内容，即逾渗、无规电阻网络以及一种基本的拓扑无序（无规密堆积）结构。

作为对于常规的点阵上的逾渗过程，另外一个例子是破坏的网络。在一个假想实验中，有一个相互连接的规则正方点阵网络，如它代表通讯网络，一个疯汉手拿剪刀，边走边无规地剪断某些联线。我们的问题是，当剪断多大百分数的联线或联键时，两指挥台站之间的通讯会被中断。

逾渗理论不但可以给上述问题以确定的回答，而且这个问题正是逾渗模型的中心内容，即当系统的成分或某种广义的密度变化达到一定值（称为逾渗阈值）时突然发生存在一个尖锐的转变。在转变点，系统的长程连接性突然消失或是突然出现，许多重要的物理性质将以“是”或者“否”的方式发生性质上的突变。图1.6.1.1-1中的逾渗阈值对应于电流开始导通或消失的状态。对于规则点阵上的逾渗，若从完全连接的网络（所有键均为导电的）开始，然后无规地增加剪断的键的百分率，则电流将逐渐减小。或者用 p 表示未被剪断的键的百分数，则电流 $I(p)$ 随 p 减小而连续减小，直到达到一临界的键的浓度值 p_c 时，电流变为零。对于 $p < p_c$ ， $I(p)$ 是严格为零。

上面我们已作了一个暗中的假定，即假设系统网络应理解为非常大，或系统的尺度远大于点阵的单位键长。仅在两者的比值趋于无穷大的极限情形下，连接性阈值数学上才可能是确定的。对于如图1.6.1.1-1中的有限大的系统，实验所观测到的阈值将是包围 p_c 的一个展宽了的区间，每次测的 p_c 值将有所差别。以后，我们总是假定所讨论的系统是相当大的。

1.6.1.2 逾渗的类型

一个点阵由点（顶点，键之间的交点）和键（边，联线）组成，点阵上的逾渗过程有两种基本类型：键逾渗和座逾渗。两种情况都是从规则的、周期的点阵出发，然后对每一个座或每一条键，随机地指定问题中非几何的双态性（有或无），从而把规则几何结构转变成随机几何结构。

对于键逾渗过程，每条键（bond）或者是连接的，或者是不连接的。连接的概率为 p ，不连接的概率为 $1-p$ ，常用流体流动中的畅通或堵塞这些词来代替连接或不连接，实际上，当初正是为了描述流体流动的连接性阈值才采用了“逾渗”一词的。对于座逾渗，每条键都是连接的，但座

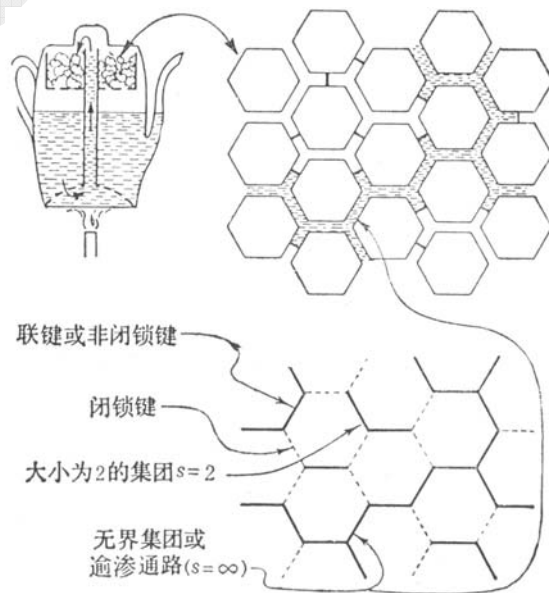


图1.6.1.2-1 通过多孔介质的逾渗是键逾渗过程，图中用一相互连接的通道网络来模拟，下图所示的连接性图与上图的管道系统对应。液体在管道系统中出现在属于逾渗通路的管道之中。

(site) 是无规连接性的：每一个座或者是被占据的（连接的、畅通的），或者是不被占据的（不连接的、堵塞的），相应的概率分别为 p 和 $1-p$ 。

对于键逾渗，相邻的联键是彼此连接的；同样，对于座逾渗，相邻的已占座也是彼此连接的。这里的相邻指近邻：两条键是相邻的，倘若它们共有一个座；两个座是相邻的，倘若它们共有一条键。对座逾渗，若两个已占座可以通过由一系列最近邻的已占座连成的路径连接起来，则这两个座属于同一集团；同样，对键逾渗，若两条键可以通过至少一条由联键连成的路径连接起来，则这两条键属于同一集团。

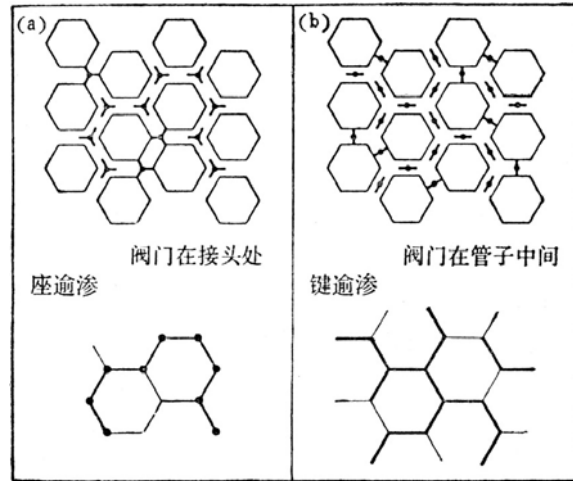


图1.6.1.2-2 区别座逾渗与键逾渗的管道类比。

图 1.6.1.2-1 是一个 2 维蜂房形的通道网路，表示流体如何迂回曲折地通过六角形的“咖啡渣”，图的下部是相应的网络图，粗线表示联键，并标出了几个集团，其中有一个集团已标明是一个可能的逾渗通路。因此，键逾渗过程可以看成是某种广义的流体流过一种由许多相互连接的水管组成的介质，其中有些水管的阀门被随机地关上了。座逾渗也可用这样一种水管系统类比，如图 1.6.1.2-2 所示，只是现在阀门是放在水管网路的接头处，而不是在管子中间。显然还可以考虑混合逾渗过程，即阀门既放在管子中间也放在接头处，这种逾渗称为座—键逾渗。

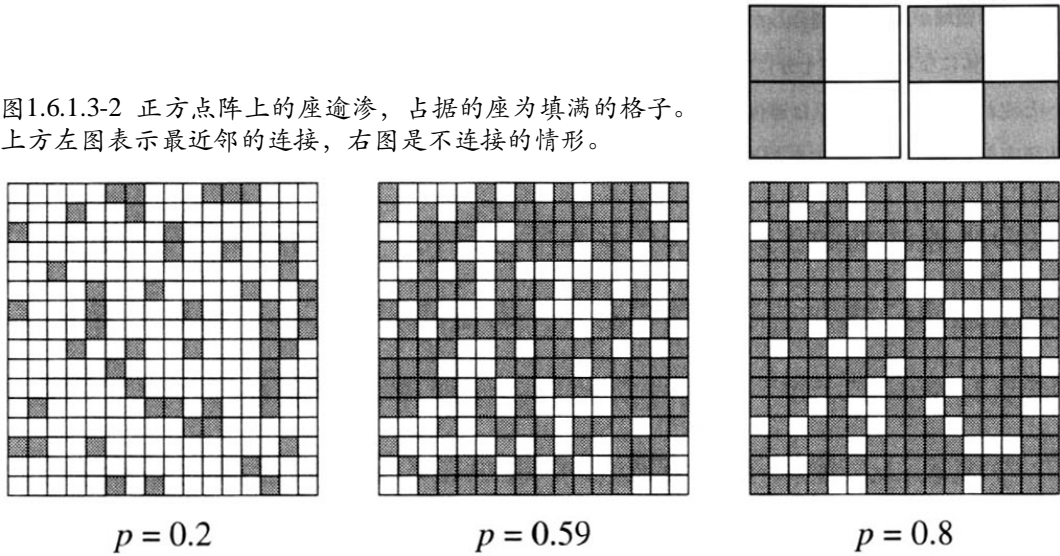
1.6.1.3 逾渗阈值

现在我们用二个二维方形点阵（围棋盘）为例来阐述逾渗模型。假定有一个大到可以忽略其边界效应的二维方形点阵，点阵上的座以概率 p 被随机地占有，若相邻的座都被占据时，这些占座就可以连接成为一个集团。所谓集团是指座与座之间互相连接而没有间断。

图 1.6.1.3-1 显示了三种不同 p 值时的逾渗图。首先，对于 $p \ll 1$ 的低密度情形，点阵上只可能有单座集团或几个座构成的小集团。由于每一点有 4 个近邻，当 $p \ll 1$ 时，一个给定的占座属于任一个 2 座集团的概率是 $4p^2$ ，而属于任一个 3 座集团的概率为 $18p^3$ ，这个值更小。实际上在低密度时，找到大小为 s 的集团的概率量级为 p^s 。集团大小的分布通常表示为一离散变量的函数 $n_s(p)$ ，将它按点阵数归一化，即定义成大小为 s 的集团数除以系统的总点阵数。对于非低密度情形，不易解析地确定 $n_s(p)$ ，因此需要采用计算机模拟。这里我们只对逾渗阈值处 $n_s(p)$ 的定性变化感兴趣，因此我们将讨论当 p 值从 $p \approx 0$ 开始增加时，会发生哪些定性的变化。

显然，当 p 增加时属于 $s \geq 2$ 的集团的占座的比例也将增加，集团的大小也相应地增大，但仍然是有限的。当 p 增加到 0.5 时，集团进一步长大，有些集团

图1.6.1.3-2 正方点阵上的座逾渗，占据的座为填满的格子。上方左图表示最近邻的连接，右图是不连接的情形。



连在一起形成相当大的集团。尽管与小浓度时的情况相差甚大，但此时的关键性质并未改变，即所有集团的大小都是有限的。再进一步增加占据的浓度（图1.6.1.3-1下图），我们可以看到一个很大的集团，它扩张到整个系统，从顶到底，从左到右。对于有限大小的系统，这个扩张的集团称为跨越集团，跨越集团随点阵系统尺度的增长而增长，直到无穷大，这个无限扩张的或无界的集团称为逾渗集团或逾渗通路。注意，虽然逾渗集团是无限大的，即 $s \rightarrow \infty$ ，但它并非占据全部点阵（只有当 $p=1$ 的高密度极限时棋盘的所有座才被全部占据），它与一些有限大小的集团以及空座所形成的岛同时并存。

图1.6.1.3-1的逾渗阈值发生在 $p=0.5$ 和 0.75 之间，阈值处连接性发生临界性的变化。计算阈值时，需要对非常大的点阵系统进行 Monte Carlo 模拟，而且每次密度的增量很小。计算结果显示，在 $p=0.59$ 时逾渗通路开始出现， 0.59 就是在正方形点阵上座逾渗的临界浓度 p_c 。在 p_c 以上，存在逾渗通路，在此以下就不存在逾渗通路。从 p_c 到 $p=1$ ，逾渗通路不断丰满，最后占满整个点阵。图1.6.1.3-1中的占座是以围棋子占据交叉格点的方式，图1.6.1.3-2是正方点阵座逾渗的另一种形象的占据方式，即填满某一格

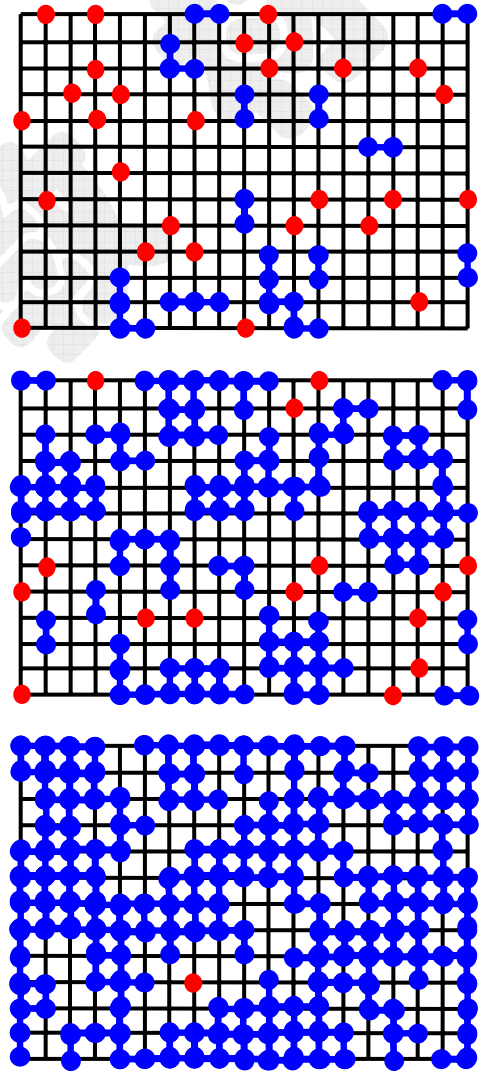


图1.6.1.3-1 正方点阵上的座逾渗，占据的座为实心圈，其中连接和未连接的座分别用蓝色和红色表示。占据的几率从上图至下图分别是：0.25，0.50，0.75。

点框。

对于正方点阵上的通讯网络问题，现在已知，正方形点阵键逾渗现象的阈值为0.5。这是少数几个可以严格求得 p_c 值的例子之一，还有另外几个2维点阵的逾渗问题的阈值也已严格解出，对于任何3维或更高维点阵的逾渗过程，必须靠计算机模拟。对于一维情形，立即可得 $p_c = 1$ ，即断键的任何非零值都将把网络分成有限的部分，从而破坏了长程连接性。一维时无法像二维那样可以绕过障碍，因此不能容许有任何障碍存在，所以一维不存在逾渗现象。

计算结果显示(表1.6.1.3-1)，对于相同的点阵(图1.6.1.3-3)，座逾渗的值都要比键逾渗的值大，这表明键逾渗要比座逾渗容易发生。我们用2维方形点阵例来说明它的原因。在2维方形点阵上一个占据座，它有4个相邻的座；但对于一条占据键，它却有6条相邻的键(图1.6.1.3-4)。普遍

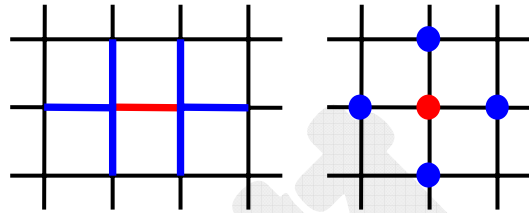


图1.6.1.3-4 对于正方点阵上的键逾渗(左图)，1条占据的键(红色)有6条近邻键(蓝色)；对于座逾渗，1个占据座有4个近邻座。

地说，对于任何一个点阵，若它的一个座具有 k 个近邻座，则一条键必有 $2(k-1)$ 条近邻键。由于键的近邻数比较多，它的连接方式也多，所以用键连接成集团要比用座连接容易。另外还可以看到，对于相同的点阵，维数增加时逾渗阈值降低。

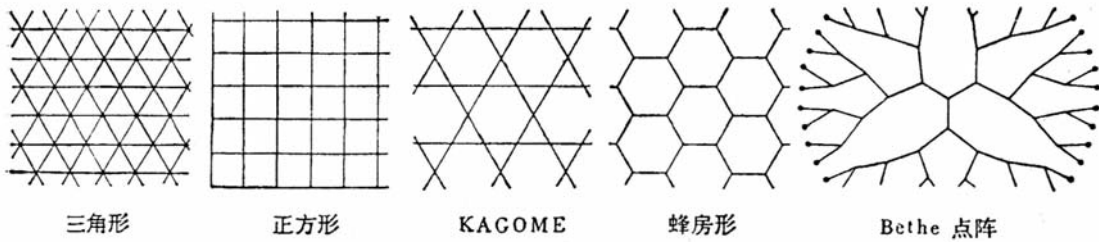


图1.6.1.3-3 四种二维点阵的构型和配位数为3的 Bethe 点阵。

维数	点阵	座逾渗 p_c	键逾渗 p_c	配位数
2	三角形	0.500000	0.34729	6
2	正方形	0.592746	0.50000	4
2	Kagome	0.6527	0.45	4
2	蜂房形	0.6962	0.65271	3
3	面心立方	0.198	0.119	12
3	体心立方	0.246	0.1803	8
3	简立方	0.3116	0.2488	6
3	金刚石	0.428	0.388	4
3	无规密堆积	0.27(实验值)		
4	简立方	0.197	0.160	8
5	简立方	0.141	0.118	10
6	简立方	0.107	0.094	12

1.6.2 逾渗与相变

1.6.2.1 逾渗集团的物理描述

为了定量地描述逾渗集团的行为，我们需要定义一些物理量。首先，我们在上面已经定义了描述平均集团大小分布的 $n_s(p)$ ，

$$n_s(p) = \text{大小为 } s \text{ 的集团数} / \text{格点总数。} \quad (1.6.2.1-1)$$

例如，在图1.6.1.3-2中，对于 s 等于1, 2, 3, 7的情形分别有 $n_s(0.2) = 20/256, 4/256, 5/256, 1/256$ ，其它情形下为0。设 N 为格点总数，则 Nsn_s 为所有大小为 s 的集团中所包含的占据格点数，而 $N \sum_s sn_s$ 为点阵中所有被占据格点数，因此

$$w_s = sn_s / \sum_s sn_s \quad (1.6.1.3-2)$$

为随机选择的某一占据格点属于大小为 s 的集团（排除 $s = \infty$ 的无限大集团）的概率。故集团的平均大小可表为

$$S = \sum_s sw_s = \sum_s s^2 n_s / \sum_s sn_s \quad (1.6.1.3-3)$$

除了平均集团大小外，我们还可以定义集团的平均跨越长度 ξ 。由于 S 是代表连接集团的容量或体积，物理量 ξ 表征了集团的特征长度。特征长度可以有几种可能的选择方法，然而，不同的定义本质上是等价的（有相同的数量级和相同的标度行为）。最简单的办法是把集团的跨越直径或跨越长度取作 ξ ，跨越长度定义为集团中的两个座（对键逾渗则为两条键的中心）的最大间距，即

$$\xi = \left\langle \max \left\{ \left| \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j \right| \right\}_{(i,j) \in \text{cluster}} \right\rangle, \quad (1.6.1.3-4)$$

式中的平均是对所有的集团取的。另外一个定义来自于从集团重心计算出的平均距离或方均根距离。由力学中的定义可知， s 个占据格点的单一集团的回转半径 R_s 是

$$R_s^2 = \frac{1}{s} \sum_{i=1}^s (\mathbf{r}_i - \bar{\mathbf{r}})^2, \quad \bar{\mathbf{r}} = \frac{1}{s} \sum_{i=1}^s \mathbf{r}_i, \quad (1.6.1.3-5)$$

式中的平均是对集团中所有占据格点取的。显然， $\bar{\mathbf{r}}$ 即为质心，而 R_s 是从质心开始测量的集团半径的方均根距离，它同时也可用集团内任意两个格点对之间距离平方的和表示，即

$$R_s^2 = \frac{1}{2s^2} \sum_{i,j=1}^s (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 \quad (1.6.1.3-6)$$

由此我们可定义 ξ 为所有集团的平均回转半径，但平均的方法稍有些不同，

$$\xi^2 = \frac{\sum_s sw_s R_s^2}{\sum_s sw_s} = \frac{\sum_s s^2 n_s R_s^2}{\sum_s s^2 n_s}, \quad (1.6.1.3-7)$$

求和中也排除了无限大集团。

当占据概率为 p 时, 点阵上任一格点属于无限大集团的概率定义为逾渗概率 $P_\infty(p)$ 。逾渗相变是一个二级相变。我们将在后面阐述到, 描述相变的一个重要物理量是序参量, 在逾渗模型中这个序参量即为逾渗概率,

$$P_\infty(p) = \lim_{s \rightarrow \infty} P_s(p). \quad (1.6.1.3-8)$$

1.6.2.2 集团的标识

在计算集团大小以及其它相联系的物理量时, 首先遇到的问题是如何对集团作标识以确定某一给定的格点是属于哪一个集团, 这样才能判断集团的大小、是否存在连接集团以及逾渗阈值何时出现。尽管人们从视觉上不难直观地判断二维逾渗集团的连接性, 但对计算机模拟来说, 我们必须要有个简便算法来对逾渗集团进行标识和计数。

Hoshen和Kopelman给出了一种这样的方法, 其标识算法是: 用二维数组 $A(i, j)$ 标识格点所处的 i 行和 j 列, 它的取值是集团序号。从左下角 $(1,1)$ 处开始向右填充格子并同时初始标识。如果随机数的选择首先使得某一格点成为占据点时, 则对应的数组

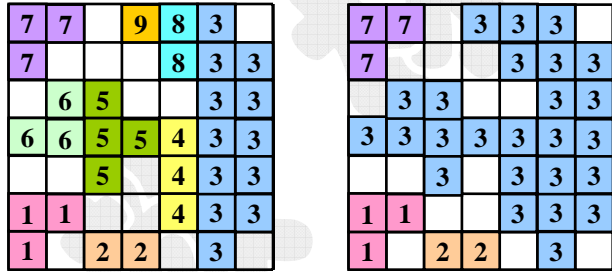


图1.6.2.2-1 边长 $L=7$ 的正方形格子中的集团标识。左图是初始标识, 右图是修正后的标识。

元素取值为1, 图1.6.2.2-1中左图中即为 $A(1,1)=1$ 。对于空格子可以设为0。对于后续的占据格子, 如果它的下方和左方均无占据格子的话标识值增加1, 即认为这是一个新集团, 则 $A(1,3)=2$ 。如果下方有占据格子的话, 则标识值是下方占据格子的标识值, 如 $A(2,1)=1, A(2,6)=3$ 。如果下方无而左方有占据格子的话, 则标识值是左方占据格子的标识值, 如 $A(2,2)=1$ 。如此进行下去得到的最终结果将是图1.6.2.2-1中的左图。

问题出现在下方和左方都是占据格子且其标识值不同时, 如 $A(2,6)$, 说明现在这个格子是把属于两个不同集团的格子连接起来了。按上面的赋值的规则是标识值取两个数中较小的那个, 即 $A(2,6)$ 取近邻两个值3和4中的最小值, 这时我们需要对左边格子的标识值作修正, 即 $A(2,5)$ 取值为3, 然后将原取值为4的格点全部替换为3。显然, 这样做的效率较低: 每当两个近邻有不同标识值出现时就要从头更新一次。因此, 一个简单的做法是继续进行上面的标识, 但同时需要另外作一标识树以区别正确和不正确的标识值。

设取一标识集团所属的数组 $B(k)$, 数组下标 k 是初始标识出的集团序号, 数组元素取值则为按上述规则该集团所应取的正确标识值, 因此有 $B(k) \leq k$ 。上例中, $B(1)=1, B(2)=2, B(3)=3$, 但是 $A(2,5)=4$ 的右边是 $A(2,6)=3, B(4)$ 和 $B(3)$ 同属一集团, 所以 $B(4)$ 的取值应为3和4中的最小值, 即 $B(4) \rightarrow B(3)=3$ 。对于格子 $A(4,5)=4$, 它左边格子的初始标识为5, 右边格子为3, 因此 $B(5)$ 的取

值应为 $B(4)$ ，即最终取值也为3。其修正后的结果相当于图1.6.2.2-1中的右图。

经过这样的标识，我们可以简单地判断有限点阵格子上是否出现集团连接性（即点阵上端与下端是否连通）。要达到连通，点阵上端一行中的某一格点所属的集团序号必须出现在下端一行的另一格点所属的集团中。如在图1.6.2.2-1中左图中，对于 $A(7,4)=9$ ，有 $B(A(7,4))=B(9) \rightarrow B(8) \rightarrow B(3)=B(A(1,6))=3$ ，即上端一行中的格点 $(7,4)$ 和下端一行的格点 $(1,6)$ 是连通的。

1.6.2.3 相变和临界行为

前面对逾渗的讨论都是定性的，这里我们将叙述如何定量地研究描述逾渗的物理量的临界行为。图1.6.2.3-1显示了对于二维正方点阵上的键逾渗计算结果。首先考察逾渗概率：当 $p = p_c$ 时，在点阵上的占据格点中只有一部分是属于无限大集团，还有一部分则构成了许多有限大小的集团。由逾渗概率的定义式（1.6.1.3-8）立即可看出，从 $p=0$ 到 p_c ，逾渗概率是恒等于零的，因为这时根本就没有无限大集团。当 $p > p_c$ ，逾渗概率会随 p 的增加而很陡地上升，最后当 $p \rightarrow 1$ 时， $P_\infty \rightarrow 1$ ，表示无限大集团吞并了其它有限大小的集团，整个点阵被一个无限大集团所占领。

逾渗概率起着描述逾渗相变时序参量的作用，标志着在逾渗阈值处，点阵上从无到有地出现了长程连接性。在阈值点处 P_∞ 以无穷大的斜率上升，即只要 $p - p_c$ 足够小， dP_∞/dp 可以任意大（对于二级相变中的序参量，在相变点处，本身是连续的但导数是不连续的）。这种爆涨式行为显示，这个函数在 p_c 处是有奇异性的，我们用幂指数 β 来表征在临界区域 ($|p - p_c| \ll 1$) 的这种发散性：

$$P_\infty(p) \sim (p - p_c)^\beta \quad (1.6.2.3-1)$$

这里，采用幂次律时我们并没有其它先验性理由，只是实验结果（包括计算模拟）表明它确实如此。为使斜率无穷大，应该有 $\beta < 1$ 。（1.6.2.3-1）式的物理含义是，当 p 刚超过 p_c 时，有限大的集团被迅速地连到无穷大集团上。

与之明显不同的是，图1.6.2.3-1中显示电导率的增长却是非常缓慢的，我们也用一个幂指数来表示，

$$\sigma(p) \sim (p - p_c)^t \quad (1.6.2.3-2)$$

但是，由于它是随 p 缓慢增长的，因此可以判定 $t > 1$ 。

在 p_c 以上，逾渗概率和电导率之间的显著差别表现了临界现象的一个方面。临界现象专门研究非常接近临界点的区域的行为，这个行为由某些称为临界指数的普适量所控制，如前面提到的与聚合物和随机行走现象有关的一些量。临界现象的一个极好的例子是铁磁体。在低温时，铁磁体材料即使没有加上外磁场也会

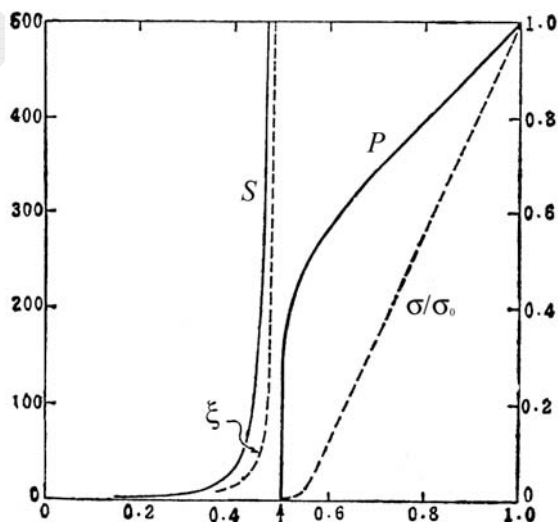


图1.6.2.3-1 对2维正方点阵上的键逾渗，表征逾渗性质的各种函数随键百分率的变化。

产生自发磁化, 随着温度的升高磁性降低, 在临界温度 (Curie 温度) T_c 时自发磁化消失, 后面我们将具体讨论用 Monte Carlo 方法模拟磁相变。这里, 逾渗模型中的几何学相变引伸出的概念可以应用于后面的热力学相变中, 尽管两者之间还是有些细小的差异。

物理上不难理解, 在接近阈值处逾渗概率和电导率有不同的行为。这是因为, 对某一有限集团, 加上一条联键就与已形成的逾渗通路连上, 一旦它已连上无穷大集团, 它就成为无穷大集团的一部分, 因而也对逾渗概率就有贡献。但是, 从宏观电流的观点来看, 新的这些联键并未增加电流流过样品的新的通路, 只不过在原来的通路上附加了一些好比死胡同的叉路, 它们不会连到边界, 因而对电导率无贡献。刚超过阈值时, 这种死胡同的叉路在逾渗通路中占绝大多数, 只有极少数的支路可以形成对电导率有贡献的真正通路, 这就是刚超过 p_c 时电导率增长很慢的原因。这个观点尽管容易理解, 但当时人们却花了很长时间才得以认识。

对于跨越长度 $\xi(p)$, 当 $p < p_c$ 时, 它是 p 的增函数; 当 $p \rightarrow p_c$ 时, 它趋于系统的尺度 $\rightarrow \infty$; (对于排除了无穷大集团的定义式 (1.6.2.1-7), 当 $p > p_c$ 时, 它是 p 的减函数), 因此用幂指数 ν 来刻画 ξ 在临界区域的发散性:

$$\xi(p) \sim |p - p_c|^{-\nu}, \quad (1.6.2.3-3)$$

这里我们假定了阈值的两端的幂指数是相同的, 但其实我们真正关心的是 $p < p_c$ 时的情形。对于实际材料中的热力学相变, 两端的幂指数并非必须一致。

对于排除了无穷大集团的集团平均大小 $S(p)$, 它和 $\xi(p)$ 一样也是在阈值处发散的, 相应的幂指数用 γ 表示:

$$S(p) \sim |p - p_c|^{-\gamma}. \quad (1.6.2.3-4)$$

1.6.2.4 有限尺度标度法

在用 Monte Carlo 方法进行计算模拟时, 我们需要注意到两个问题。首先, 为了得到合理的结果, 需要对每一个占据几率 p 反复进行多次模拟。为了说明这点, 我们可以考虑极端情形: 即使在 p 很小时, 也有可能所有占据格点全都集中在一系列上, 以致造成点阵上端与下端的连通性; 反之, 即使 p 很大, 也有可能所有未占据格点排成一行, 使得点阵上端与下端不可能达到连通。因此, 大量反复的模拟可在统计意义上将这种极端情形排除。

其次, 我们还要注意到, 计算模拟时不可能取无穷大的点阵, 因此也不可能真正得到逾渗阈值时的无限大集团。对于有限尺度下的点阵计算, 阈值时的逾渗概率变化不是像阶梯函数那样急剧上升, 而是有个圆滑的台阶, 这个边界效应将影响对临界指数的准确计算。边界效应的起因是, 在阈值处长度 $\xi(p)$ 与系统的尺度 L 可以比较, 因此有限尺度影响到集团的分布。反之, 远离 p_c 时, 集团大小与系统尺度相比较可以忽略, 即 $p \ll p_c$ 和 $p \gg p_c$ 时, 系统与理想的无穷大体系非常接近。

对于有限尺度的体系，我们可以这样考虑。如对于逾渗概率，当 $\xi \ll L$ 时，(1.6.2.3-1) 式是成立的。但当 $\xi \sim L$ 时，不能正确得到 ξ 的变化，难以准确地从 (1.6.2.3-1) 式中得到临界指数值。这时，我们从 $\xi(p) \sim L \sim |p - p_c|^{-\nu}$ 中反解出

$$|p - p_c| \sim L^{-1/\nu}, \quad (1.6.2.4-1)$$

式中的差值 $|p - p_c|$ 表示离有限尺度效应出现时（相变点）的距离。这样，对于有限尺度系统，相变点处的逾渗概率写成

$$P_{\infty}(p = p_c) \sim L^{-\beta/\nu} \quad (L \rightarrow \infty). \quad (1.6.2.4-2)$$

这个定义与对于无穷大系统的定义不矛盾，但是它却可以使我们从 P_{∞} 随 L 的变化关系中计算出临界指数比 β/ν 。同样，也可以求得指数比 γ/ν ，再根据标度律可计算出临界指数值。这个方法就是有限尺度标度法。

1.6.2.5 临界指数的普适性

虽然逾渗理论中还可以引入其它的特性函数以及其它的指数，但图 1.6.2.3-1 中所示的 $S, \xi, P_{\infty}, \sigma$ 是最基本的，它们足以描绘逾渗的主要特征。 S 与 ξ 主要描述低于阈值时集团增长的几何特征，而 P_{∞} 和 σ 对高于阈值时填充逾渗通路以外的部分提供了不同的量度。注意到，如果定义式中没有排除无限大集团时，高于阈值时的 S 与 ξ 均始终为无穷大（图 1.6.2.3-1）。但当定义为对无穷大集团以外的所有有限集团的平均时，在阈值之上仍然有与无穷大集团共存的有限集团，从 $p = p_c$ 至 $p = 1$ ，有限集团数量和大小将急剧衰减，其方式大体如同它们在 0 与 p_c 之间的行为的镜像，这就是我们在上面取绝对值 $|p - p_c|$ 的含义。当接近 $p = 1$ 时， S 与 ξ 的这个定义描述了由扩展集团形成的海绵体中的孔洞的几何特征。如前所述， S 表示集团的体积或质量，而 ξ 是集团的特征线度。它们各有其独特的属性，特别是，当 $S, \xi \rightarrow \infty$ 时，通常情况下的关系 $S \sim \xi^d$ （ d 是空间维数）并不成立。

现在我们考虑逾渗阈值的临界区域。对于逾渗阈值，它对不同的点阵可以变化很大。然而，方程 (1.6.2.3-1) - (1.6.2.3-4) 的幂次律却有一显著的特征，即这些指数不依赖于点阵几何结构的细节，对于相同维数的一切点阵它们都有相同的值。这些指数称为临界指数，因为它们控制了临界区的标度行为。这些量也是维数不变量，即对于一定的维数，每一指数有固定的值，而不管短程结构的特性如何。表 1.6.2.5-1 中给出了临界指数值， $d \geq 6$ 的那列有特别的含义。

对于热力学相变，临界指数已经知道很长时间了。由于它们所具有的突出的普遍性，使它们获得了一个令人印象深刻的概念，即普适性（universality）。逾渗指数所选用的希腊字母是相变中传统使用的。例如，用指数 ν 描写阈值附近平均集团线度的发散行为，它相应于二级相变点附近描写关联长度发散行为的指数。表 1.6.2.5-1 中列出了磁相变中的相应指数值。

这里，我们对座逾渗与键逾渗未加区分，这也是临界指数普适性的内容：对相同的维数，观测到的临界指数值对键逾渗过程和座逾渗过程是相同的。根据相变的术语，我们称座逾渗与键逾渗属于相同的普适类。

表1.6.2.5-1 逾渗相变与磁相变的临界指数值，整数比是严格准确的值

模型	物理量	函数	临界指数	$d = 2$	$d = 3$	$d \geq 6$
逾渗模型	逾渗概率	$P_{\infty}(p) \sim (p - p_c)^{\beta}$	β	5/36	0.4	1
	集团平均大小	$S(p) \sim p - p_c ^{-\gamma}$	γ	43/18	1.8	1
	平均跨越长度	$\xi(p) \sim p - p_c ^{-\nu}$	ν	4/3	0.9	1/2
	电导率	$\sigma(p) \sim (p - p_c)^t$	t	1.1	1.65	3
Ising模型						$d \geq 4$
	磁化强度	$M(T) \sim (T_c - T)^{\beta}$	β	1/8	0.32	1/2
	磁化率	$\chi(T) \sim T - T_c ^{-\gamma}$	γ	7/4	1.24	1
	相关长度	$\xi(T) \sim T - T_c ^{-\nu}$	ν	1	0.63	1/2

1.6.2.6 标度律

相变理论中把临界指数联系起来的关系称为标度律 (scaling law)，当奇异性用幂次表示时，就已经说明它的变化是有标度性的。这里，我们只限于说明标度的概念，而标度律的推导是统计力学中的内容。

我们说，当一个函数 $F(\lambda x)$ 对所有的 λ 满足以下条件时

$$F(\lambda x) = g(\lambda)F(x) \tag{1.6.2.6-1}$$

时它是齐次的。 $g(\lambda)$ 具有的形式可以立即找到，因为

$$F(\lambda \mu x) = g(\lambda)F(\mu x) = g(\lambda)g(\mu)F(x) = g(\lambda \mu)F(x), \tag{1.6.2.6-2}$$

所以有

$$g(\lambda \mu) = g(\lambda)g(\mu). \tag{1.6.2.6-3}$$

上式中两边对 μ 微分，得

$$\frac{\partial}{\partial \mu} g(\lambda \mu) = \lambda g'(\lambda \mu) = g(\lambda)g'(\mu). \tag{1.6.2.6-4}$$

令 $\mu = 1$ ， $g'(1) = a$ ，则 $\lambda g'(\lambda) = ag(\lambda)$ 。然后从1到 λ 积分，根据 $g(1) = 1$ ，得： $g(\lambda) = \lambda^a$ 。故有

$$F(\lambda x) = \lambda^a F(x). \tag{1.6.2.6-5}$$

故对齐次函数，自变量的尺度变化 λ 倍时，函数本身形式不变，仅大小变化 λ 的幂指数倍，这就是标度性的概念。显然，幂指数函数满足这个关系。实际上，在式 (1.6.2.6-5) 中令 $\lambda = x^{-1}$ ，得 $F(x) = F(1)x^a$ ，即齐次函数就是幂指数函数。

将 (1.6.2.6-5) 式所描述的标度概念应用到相变理论中，可以得到各个临界指数间满足的标度律关系，各种推导中以 Kadanoff 从 Ising 模型出发所作的推导最好。最为重要的标度律是 Josephson 标度律：

$$2\beta + \gamma = \nu d. \tag{1.6.2.6-6}$$

它将几个关键性的指数联系起来，并且包含了空间维数。可以验证，表1.6.2.5-1中的指数均满足这个关系。实际上，描述临界现象的指数还有许多。但标度律给出的结论是，众多指数中只有两个是独立的，其它指数都可以由此推出。

1.6.2.7 边缘维数

我们现在来讨论表1.6.2.5-1中的最后一列，其中所列出的指数是逾渗平均场理论的临界指数，这个相应于在Bethe点阵上级联过程的逾渗平均场理论与聚合物的Flory-Fisher平均场理论或铁磁性的Weiss分子场理论相类似，这里不予详细讨论。

就相变而言，已经知道存在一个边缘维数 d^* 。对于 $d \geq d^*$ ，临界指数取经典（即平均场）值。我们可以粗略地论证一下它的合理性：维数越高，每一点阵格点相邻的格点数也越多，因而它的环境也就越接近平均环境（即平均场）。或者说，若 d 足够大，则认为每一位置就是平均位置也并无本质性错误。对 d 维密堆积点阵，从 $d=1$ 直到 $d=8$ 的配位数（最近邻格点数）均已知，分别为：2, 6, 12, 24, 40, 72, 126, 240。显然，配位数的增加比 d 的增加要快得多。对铁磁相变， $d^* = 4$ ，即在4维或更高的维数下，临界指数取表中下右方所给出的平均场值。我们的问题是：逾渗的边缘维数是多少？

Toulouse于1974年给出了这个问题的解答。首先，他论证了Bethe点阵上逾渗过程的临界指数实际上就是平均场值。这里我们不加证明地指出，Bethe点阵上的临界指数是可以严格求解的， β, γ, ν 取值分别为 (1, 1, 1/2)；然后，当取此平均场值时，Josephson标度律应满足，该标度律只有在 $d \leq d^*$ 时成立，而平均场值对应的维数是 $d \geq d^*$ ，因此，代入平均场值后即得逾渗的边缘维数为 $d^* = 6$ 。因此他认为，6作为逾渗的边缘维数是一个“并非不合理的猜想”。而这一美妙猜想以后被Monte Carlo计算机模拟研究加以证实，这个工作是1976年由Kirkpatrick在IBM完成的，他分析了从2维到6维简立方点阵上座逾渗过程，证明了临界指数确实 $d^* = 6$ 时达到平均场值，这一点进一步加强了逾渗与二级相变理论的相似性。尽管逾渗与磁性相变属于不同的普适类，各自有着不同的临界指数，但它们仍有相同的标度律！

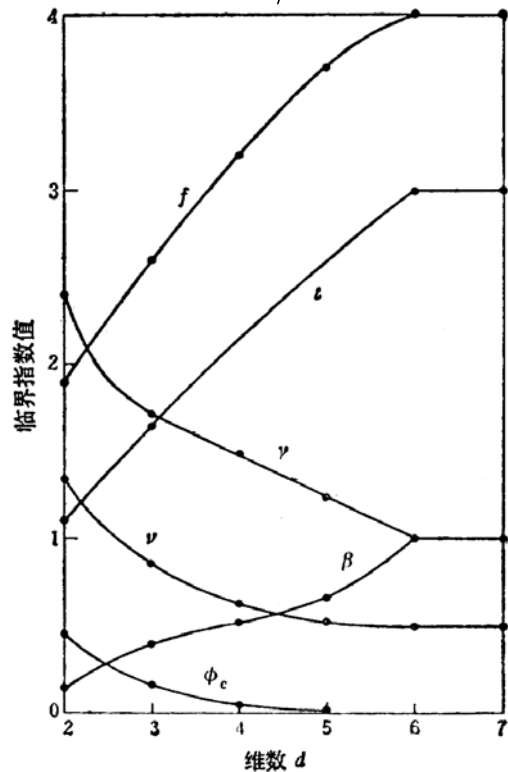


图1.6.2.7-1中显示了各种逾渗临界指数随维数的变化，整数维数下的取值来

图1.6.2.7-1 逾渗的临界指数与维数的关系。

源于理论和计算机模拟，而平滑曲线是把维数当作连续变量的概念而连成的。在相变理论中，连续维数的重要应用是作为微扰论中的展开变量，即认为 $\varepsilon = d^* - d$ 是一小量，该方法称为 ε 展开。对于逾渗过程，物理上的实际维数是2和3，与平均场的边缘维数相差很大，因此，对应的临界指数值之间的差别也大，而这个差别随着维数的增加是单调减的。对于磁性相变，边缘维数是4，于是临界指数与平均场值的偏离要小得多。

1.6.2.8 逾渗模型的应用

无序系统中由某种占据数（或浓度、密度）变化时引起的逾渗相变过程可以作为描述许多自然现象的模型。即使在每种现象之间，体系的基本元素和相互作用是不同的，但体系之间有着相通的共性，临界点附近的行为就是如此。表 1.6.2.8-1 中列举了已经应用逾渗模型研究过的体系和现象，其中大部分是物理的，也有化学的和生物方面的应用。一些是宏观现象，其余则属微观过程，宏观和微观的分界线很容易看出。对天体物理学的应用关心的是由超新星爆炸形成恒星的传播过程，这里逾渗转变的发生由星际气体密度的函数来表达，粒子物理的应用涉及的是核子中夸克的禁闭，这两个例子的物理尺度相差达 10^{35} 倍：银河系的尺度量级为 10^{22} cm，而核子的尺度量级为 10^{-13} cm。

现在考虑一种传染性疾病（percolities-“愚肾”）在易感染的群体中的传播（亦可指谣言或某种观念的传播）：想像一个果园，均匀栽植着一种果树，遭受着传染病的威胁。设病株传染给相距为 r 处的另一健康的树的概率 $p(r)$ 已知，果农想得到最大产量，自然希望栽种最大可能数目的果树。现在要问：在能够避免传染病引起果园毁灭危险的前提下，可以允许的最大栽植密度是多少？假定彼此分隔一定距离的几个单株将被传染，使单棵病树引起遍及整个果园的传染。当果园

表 1.6.2.8-1 逾渗理论的应用

现象和体系	相变
多孔介质中流体的流动	局部 / 扩展的变湿
群体中疾病的传播	抑制 / 流行
通讯或电阻网络	不连接 / 连接
导体和绝缘体的复合材料	绝缘体 / 金属
超导体和金属复合材料	正常的 / 超导的
不连续的金属膜	绝缘体 / 金属
螺旋状星系中恒星的随机形成	非传播 / 传播
核物质中的夸克	禁闭 / 非禁闭
表面上的液 He 薄膜	正常 / 超流
弥散在绝缘体中的金属原子	绝缘体 / 金属
稀磁体	顺磁性 / 铁磁性
聚合物凝胶化，流化	液体 / 凝胶
玻璃化转变	液体 / 玻璃
非晶态半导体的迁移率边	局域态 / 扩展态
非晶态半导体中的变程跳跃	类似于电阻网络



图1.6.2.8-1 采用逾渗模型所模拟出的星系构造。

中有限百分比的果树被传染后认为果园被毁灭。

逾渗模型对该问题的答案是：果树之间的间距 a 必须足够大，以保证 $p(r) < p_c$ ，即间距 a 必须超过临界距离 r_c ，这时，损失局限于最初感染的病株周围的有限集团。

[作业]：模拟有限2维正方格子 $N = L \times L$ 座逾渗：

- 1、首先编程实现 Honshe & Kopelman 的集团标识算法。将你用算法标识的结果与直接绘图的结果对照，看是否正确？
- 2、对于不同的几率 p ($0.3 < p < 0.8$) 和不同的网格尺寸 ($L = 8, 16, 32$) 计算 $P_\infty(p)$ 。

1.6.3 数值重整化

1.6.3.1 重整化群概念

重整化群理论对上述的标度律和普适性概念奠定了坚实的基础。1970年以前对临界指数的所有计算或者是严格求解热力学模型（如一维和二维 Ising 模型）、或者是数值求解法（如三维 Ising 模型）、或者将近似解进行推广（如高温展开）等。Kadanoff 在1966年按照粗粒平均的思想引进了重整化群理论中的基本物理概念使之运用于提取临界区域的临界指数，而无需研究配分函数。但是 Kadanoff 理论缺少严格的数学基础，1971年后 K. Wilson 发展了重整化群技术的定量理论并奠定了它的数学基础，成功地应用重整化群方法解决了临界现象问题，从而获得了1982年的 Nobel 物理学奖。

“重整化群”的命名起源可以追溯到1960年代的粒子物理学，当时人们乐观地认为按照对称性和群论就可以解决一切基本物理问题。量子场论中的重整化方法是为了解决 Feynman 图在 $k \rightarrow 0$ 时的发散行为。但是，这里的重整化群方法可以说是与场论毫无关系，并且它在数学结构上也并非数学上的群论。甚至这个方法在本质上只是一个处理问题的框架，并非是万能普适通用之法，能否定量成功地应用很大程度上依赖于问题本身的属性，但这并不妨碍这个方法所提供的定性图像。所有重整化群方法的一般思路是将描写一个物理问题的参数用另外一组更为简单的参数表示出来，但保持问题中感兴趣的物理性质不变。如在临界问题中，我们感兴趣的是体系的长程行为，因此将短程自由度不断作粗粒平均。这样，最终得到描述某些参数空间中的重整化群流的数学方程，其流向的研究是重整化群的关键。重整化群方法的应用包括混沌、逾渗、临界现象、量子多体问题等。

重整化群方法有两类，一种是与量子场论中的方法类似的 k 空间方法，另一种是简单明了的实空间重整化群方法。重整化群方法的最初应用对象是热力学相变问题，但应用到逾渗问题时其过程和结果更为直观、简单明了，因为它就是一个实空间重整化群方法。并且，当和 Monte Carlo 方法进行结合后，在多数情况下可以比单用重整化群方法更为有力。

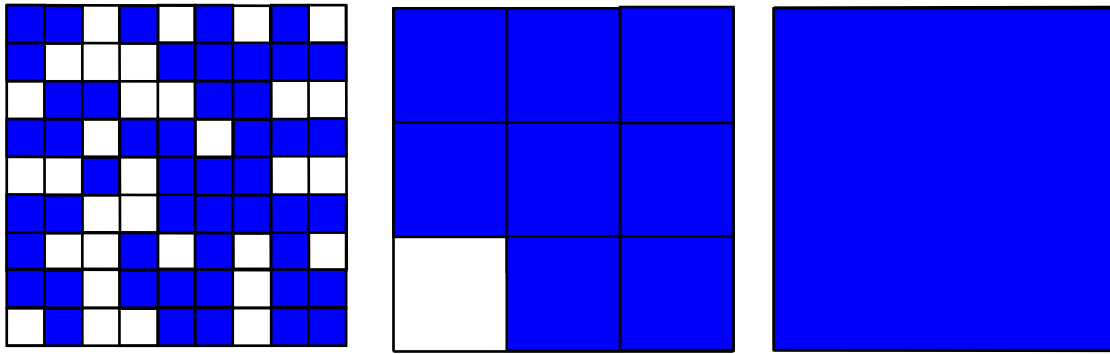


图1.6.3.1-1 逾渗图形在 $b=3$ 下的重整化过程。

为了引入重整化群的概念,我们先考虑不同 p 值下生成的逾渗集团图形在尺度变换时的行为(图1.6.3.1-1)。对于 $p < p_c$ 形成的逾渗图案,我们认为占据格子是黑格子,未占据格子是白格子。则当我们的肉眼逐步远离该图像时,由单独的黑格子形成的小集团变得不可见了,只有大集团才可以看得见,并且这些大集团中间连接各小集团的细窄跨桥或集团边缘上的细小分枝也是不可见的,即大集团在这个尺度下变成分立的小集团。再进一步远离图像,则这些小集团也会逐步不可识别。这个图像在尺度变换下最终趋于不动点 $p=0$ 的图像。对于 $p > p_c$ 的情形结果应该是怎样呢?这时,图案中黑格子较多,居于统治地位,按类似相同的理由,当逐步远离图像时,由白格子形成的小集团变得不可见了,也就是说图像逐步趋于黑格子形成的大集团,最终趋于不动点 $p=1$ 的图像。那么,在黑白格子比重均衡时的逾渗阈值 $p = p_c$ 下,尺度变换的结果又是什么?这时,图像的性质不随尺度的变化而变化,与距离无关,可以近似地认为是缩小的原图像,也即趋于另外一个不稳定的不动点。

上面所述是重整化群的一种形象的表述,它的基本思想就是对体系的长度尺度连续不断地做变换,将体系元胞尺度由 a 变换成 ba (ba 应小于体系的相关长度

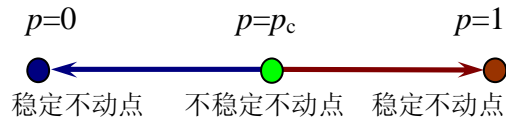


图 1.6.3.1-2 重整化过程中的流向图。

ξ), 相继标度变换的结果产生出一个流向图,空间流向场趋向于若干特殊的不动点,这些点在标度变换下保持不变(图1.6.3.1-2)。上面的例子中有两个是没有多少意思的,即流的“壑”点: $p=0$ (完全空极限)和 $p=1$ 的(完全占据极限)两个端点,重整化驱动密度流向着这些纯极限点。而流向场中最重要的点是流的“源”点,即 $p = p_c$ 处的不稳定不动点,它是体系的相变点,即该点把相图分成不同的区,这些区域通过标度变换将变到不同的单组分极限。根据重整化群理论,临界现象由不稳定不动点的邻域内流向图的性质控制。

1.6.3.2 标度变换方法

现在我们讨论计算模拟时采用的尺度变换方法。这里要注意到实空间的重整化群只能应用于格子模型,除此之外,格子点阵还必须有离散的标度变换对称性。我们可以将格子点阵区域分成小块(或称元胞),每个元胞包括数个格子,元胞

的占据行为是由其中的占据格子数目决定。如果元胞中包含的占据格子数目居多时,就认为该元胞是占据的(或是黑的),否则它就是未被占据的(或是白的)。可以认为每个元胞占据原来格子点阵中的一个格点,从而这些元胞形成新尺度下的格子点阵。离散标度变换对称性就是指新格子点阵与原来的格子点阵应有相同的对称性,两个格子点阵不同的只是晶格常数(格子边长)由最初的 a 变成了 $a'=ba$, b 是放大因子。标度因子 b 可以表为 $N^{1/d}$,其中 N 为重整化变换时,一个元胞中所包含的初始格点数, d 代表维数。

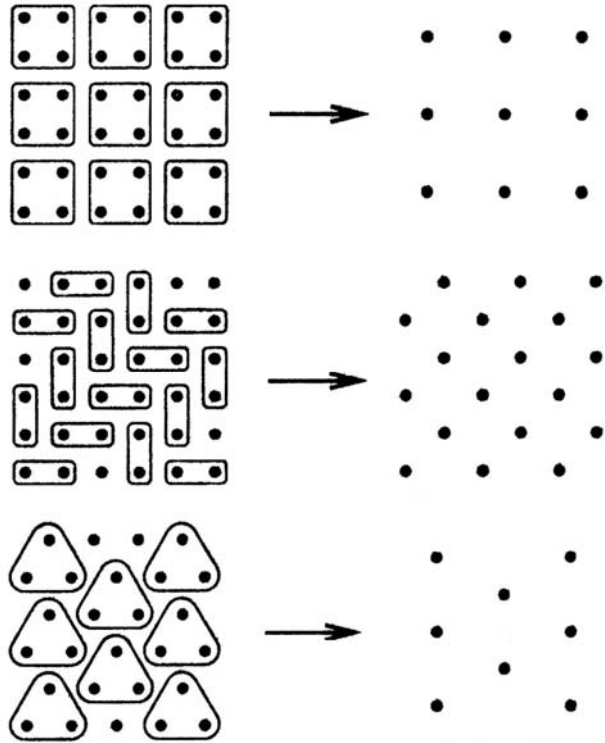


图1.6.3.2-1 几种格子点阵的重整化。

最为常用的标度变换对称格子点阵是正方格子。现在我们将重整化过程用西方政治选举过程进行类比。设图1.6.3.1-1的逾渗图形代表某地二维政治地图,在此乡级选区内有 $9 \times 9 = 81$ 个选民。该例中 $N=9$, $d=2$ 。假定只有两党竞选,占据格子代表“黑手党”,未占据格子代表“白掌党”,在图示的乡级选举中,黑手党得49票,设 p 为黑手党的得票率, $p=0.605$ 略微大于正方形座逾渗的逾渗阈值0.593。现在将图的区域分成 3×3 个同样大小的区级选区(每区有9个乡),在该级选区上,根据每一乡内多数选票决定该区内哪一党获胜。从而黑手党取得了8个选区,得票率上升为 $p'=8/9=0.889$ 。这时,长度单位乘了一放大因子 $b=3$,通过这一标度变换,原来的得票率 p 被重整化到值 p' 。一般来说, p' 是 p 和 b 的函数,即 $p'=p'(p,b)$ 。

上述过程再继续重复进行下去时,由9个区组成一个县的选区,则经过第二次 $b=3$ 的标度变换后,从区级变到县级,相应 $p''=1$ 。由此,经过两步标度变换后, p 从初始的选民级的0.605变到区级的0.889,再变到县级的1,标度变换下的重整化函数相应为: $p'(p=0.605,b=3)=0.889$, $p'(p=0.889,b=3)=1$ 。在此政治例子中,重整化倾向于产生一致性,而接近合理的选民投票结果(如 $p=0.605$)往往转变成某党选举团的一边倒式的大胜利,即趋向一个极限或不动点 $p=1$ 。

格子标度变换还有其它方法,图1.6.3.2-1中给出了其中几例。其中的上图是正方格子 $b=2$ 的情形。中图对应正方格子另外一种重整化方法,此时长度的标度因子是 $b=\sqrt{2}$,其中的格点数为原格点数的 $1/b^2=1/2$ 倍,但格子点阵的对称性仍保持是正方形的。下图是三角形格子点阵的重整化,新产生的点阵必须缩小 $b=\sqrt{3}$ 倍才能与原来的点阵相同。新点阵中的格点数为初始点阵的 $1/b^2=1/3$ 倍。

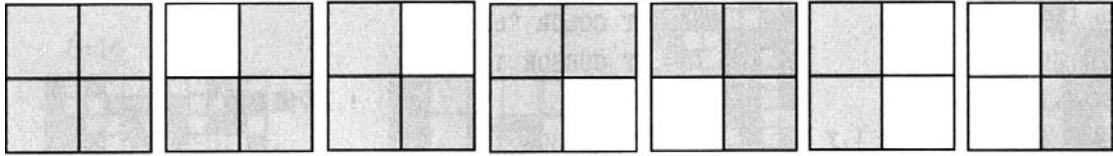


图1.6.3.3-1 $b=2$ 的正方格子上下端的几种连接构型。

1.6.3.3 临界指数的计算

上述通过标度变换的方法可以求得临界点或逾渗阈值 p_c ，但还不能推得临界指数。这里我们讨论用重整化群同时计算相关长度的临界指数 ν 和临界点的方法，它与热力学相变中采用的重整化群方法不同之处仅仅在于，热力学中的状态占据几率是用配分函数或通过 Hamilton 量表示的，而这里我们可以直接采用格点的占据几率 p 。

和上面的方法类似的是，构造尺度放大因子为 b 的元胞，其中的格点数为 b^d ，该格子的占据状态几率 p' 按照元胞中原格子是否上端与下端占据态相连接来决定，每个元胞之间是无关联的。由 $p \rightarrow p'$ 的重整化群变换是逾渗模型中的基本物理之反映，即是否产生逾渗通路达到长程连接性。图1.6.3.1-1中为形象说明政治选举的重整化步骤，我们采用的是以占据格子的数目作为重整化格子的占据态判断标准。但实际上的计算时，需要根据是否形成逾渗通路作为判断标准。对于 $b=2$ ，上下端连接的图形有7个（图1.6.3.3-1），其变换表达式为

$$p' = R(p|b=2) = p^4 + 4p^3(1-p) + 2p^2(1-p)^2 \tag{1.6.3.3-1}$$

一般来说，重整化后的格子点阵占据几率 p' 相异于原格子点阵的占据几率 p 。例如，在上式中对于起始的 $p = p_0 = 0.5$ ，经过一次重整化变换后即有 $p_1 = p' = R(p_0) = 0.44$ ，第二次变换后得 $p_2 = R(p_1) = 0.35$ ，显然，多次变换后趋向于不动点 $p = 0$ 。类似，对于起始值 $p_0 = 0.7$ ，变换的结果是趋向于不动点 $p = 1$ 。这和上面所述方法的结果是一致的。显然，对于我们特别关心的临界点 p^* ，它必须满足关系式

$$p^* = R(p^*) \tag{1.6.3.3-2}$$

代入 (1.6.3.3-1) 式求解4次方程，得到两个平凡解： $p^* = 0$ 和 $p^* = 1$ 。真正的临界点的近似解是 $p^* = 0.61804$ ，它与模拟值0.592746（表1.6.1.3-1）比较接近。上面推导不动点的过程相当于 (1.6.3.3-2) 式的迭代解，由图1.6.3.3-1可以看出，这种迭代法是不会趋于不稳定不动点解的。

为了计算临界指数，我们考虑到，重整化的格子点阵中所有的长度量应

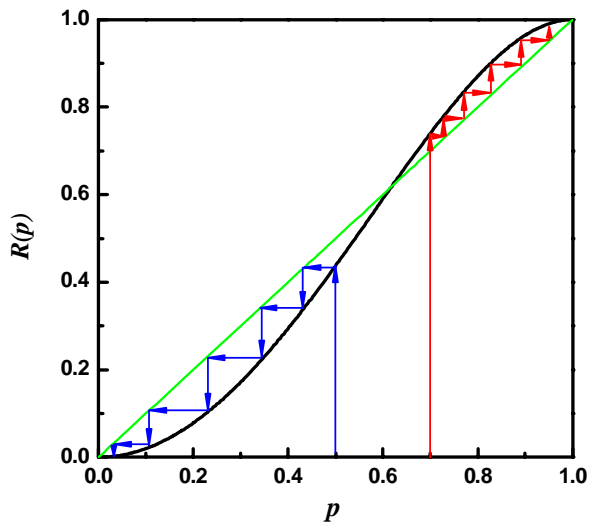


图1.6.3.3-1 迭代法求解方程式(1.6.3.3-1)和(1.6.3.3-2)时的过程，其结果是趋于两端的不动点

比原来格子点阵中的长度量缩小 b 倍, 这样才能保持系统在标度变换下是不变的, 即关联长度的变换是 $\xi' = \xi/b$ 。由于在 $p \sim p_c$ 处, $\xi(p) \propto |p - p_c|^{-\nu}$, 故得

$$|p' - p^*|^{-\nu} = b^{-1} |p - p^*|^{-\nu}. \quad (1.6.3.3-3)$$

为了计算 p_c 附近 p' 和 p 的关系, 将 (1.6.3.3-2) 式在 p^* 附近作 Taylor 展开, 取一级近似项后有

$$p' - p^* = R(p) - R(p^*) \approx \lambda(p - p^*), \quad (1.6.3.3-4)$$

其中 $\lambda = (dp'/dp)_{p=p^*} = dR(p^*)/dp$ 。将 (1.6.3.3-4) 式两边取 ν 次幂,

$$|p' - p^*|^\nu = \lambda^\nu |p - p^*|^\nu, \quad (1.6.3.3-5)$$

与 (1.6.3.3-3) 式比较有: $b = \lambda^\nu$, 取对数后得临界指数,

$$\nu = \frac{\ln b}{\ln \lambda} = \frac{\ln b}{\ln(dp'/dp)_{p^*}}. \quad (1.6.3.3-6)$$

例如, 对于 (1.6.3.3-1) 式, $R(p) = -p^4 + 2p^2$, 对其微分并代入 $p^* = 0.61804$ 后得, $\lambda = 4p^*(1 - p^{*2}) = 1.5279$, 则 $\nu = \ln 2 / \ln 1.5279 \approx 1.635$ 。其正确值应是 $4/3$ (表 1.6.2.5-1)。对于 $b=2$ 的简单计算, 这就已经得到近似程度相当好的结果了。但是, 对于这样的元胞, 其边界效应不可忽略, 这就影响了计算的精度。这是因为, 这个方法中假定元胞的占据态与其他元胞无关, 这个假定对原始格子点阵是成立的, 但是即使进行一次重整化群变换, 也有可能破坏原来的占据态连接路径, 原来是连接的变成是不连接的, 或不连接的成为连接的, 该边界效应对于大的元胞尺度来说影响要小, 因此取大的 b 值可以改善计算结果。

[作业]: 推导图 1.6.3.2-1 中的三角格子点阵上的重整化群变换 $p' = R(p)$ 表达式, 其中端-端连接的条件是 3 个格点中的 2 个是占据态, 求临界点 p_c 与临界指数 ν , 与正确值 (表 1.6.1.3-1) 相比较。

1.6.3.4 Monte Carlo 重整化群方法

由上所述, 为了更为准确的计算临界点和指数值, 需要取更大尺度的元胞。但是, 正方格子 $b \times b$ 个元胞的可能组合形态数目为 2^{b^2} 个。对于 $b > 7$, 这就不是手工可以计算的的问题, 因此需要将 Monte Carlo 方法与重整化群方法结合起来, 这就是 Monte Carlo 重整化群 (MCRG) 方法。

一般来说, 可以将集团中上下端连接的几率 $R(p)$ 用下式表示出来,

$$R(p | N = b^2) = \sum_{n=1}^N C_N^n p^n (1-p)^{N-n} K(n), \quad (1.6.3.4-1)$$

式中 $C_N^n = N! / (N-n)!$ 是 n 个占据格子和 $N-n$ 个未占据格子的组合数目, $K(n)$ 是由 n 个随机占据格子形成的上下端连接的几率。将该式与 (1.6.3.3-1) 式比较,

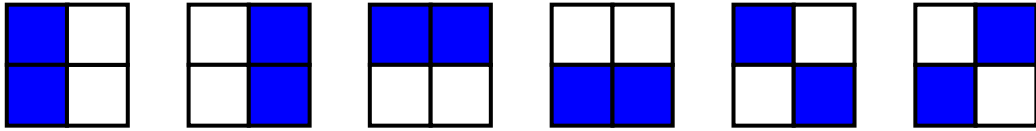


图1.6.3.4-1 $b=2$ 的正方格子有2个占据格子的几种构型，其中头两个是上下端连接构型。

可知 $b=2$ 情形下有： $K(1)=0$ ，因为1个占据点不可能形成上下端连接； $K(2)=2/6$ ，由图1.6.3.4-1可见，有2个占据格子的所有6种构型中上下端连接的只有2种； $K(3)=1$ ，由图1.6.3.3-1，3个占据格子的所有4种构型中均是上下端连接的； $K(4)=1$ ，4个占据格子的构型只有1种且是上下端连接的。

我们用Monte Carlo方法来计算大 N 值下的上下端连接几率 $K(n)$ ，某个格子的占据状态是均匀随机抽样得到的。设在空点阵上随机地添加上一个粒子使某格点成为占据态，如果不存在上下端连接路径，则在剩余的空格子中随机选择地再添加上一个粒子，产生一个新的构型。当有 m 个粒子添加并出现上下端连接路径之时起，对于 $n \geq m$ 的粒子，每添加一个粒子时计数一次， $K(n) = K(n) + 1$ ，直至构型数目足够多甚至穷尽所有可能的构型，然后以总的构型数目将 $K(n)$ 进行归一化。由于初始时每次添加粒子后都要检查是否出现上下端连接路径，因此计算是很耗时的，为了提高效率，可以在添加粒子的总数达到 $m \sim p^*N$ 之后才开始检查是否出现上下端连接路径。

仍以上面 $b=2$ 时的正方点阵为例。在图1.6.3.4-2中添加粒子产生的6次结果中，从左至右开始计数时，按顺序产生的结果是：

- 1) $m=3$ $K(2)=0$ $K(3)=1$ $K(4)=1$
- 2) $m=3$ $K(2)=0$ $K(3)=2$ $K(4)=2$
- 3) $m=2$ $K(2)=1$ $K(3)=3$ $K(4)=3$
- 4) $m=2$ $K(2)=2$ $K(3)=4$ $K(4)=4$
- 5) $m=3$ $K(2)=2$ $K(3)=5$ $K(4)=5$
- 6) $m=3$ $K(2)=2$ $K(3)=6$ $K(4)=6$

这里计数的结果是所有总构型数目的1/4，由于对称性，是否考虑剩余的构型数对总的结果没有影响。因此，当用构型数目6对 $K(n)$ 进行归一化后，得到与前面一致的结果。图1.6.3.4-2中，我们还假定了每次添加粒子产生的构型是不同的，但当用Monte Carlo进行随机抽样时，有可能产生相同的构型，不过其几率很小，大量抽样后只能对 $K(n)$ 的值造成小的统计涨落。当然，这里对于小的 b ，我们可以穷尽所有可能的构型。但是，即使是 $b=10$ 时，构型数 $= 2^{100} \approx 10^{30}$ ，因此只能用Monte Carlo方法对构型进行随机抽样，从而求得 $K(n)$ 的近似解。

当 $b \geq 16$ 时，(1.6.3.4-1) 式中的构型数目分布可以用Gauss分布近似，

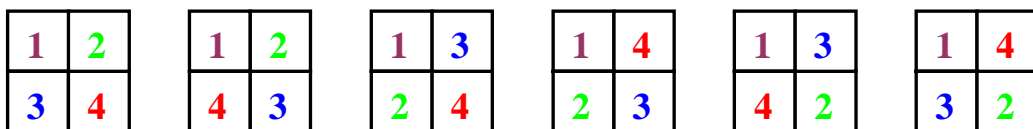


图1.6.3.4-2 $b=2$ 的正方格子中 $K(n)$ 的计算过程，其中的数字表示添加粒子的顺序。图中只考虑了第一个粒子出现在左上角时的情形，对于该粒子出现在其它格点的情形，结果是一样的。

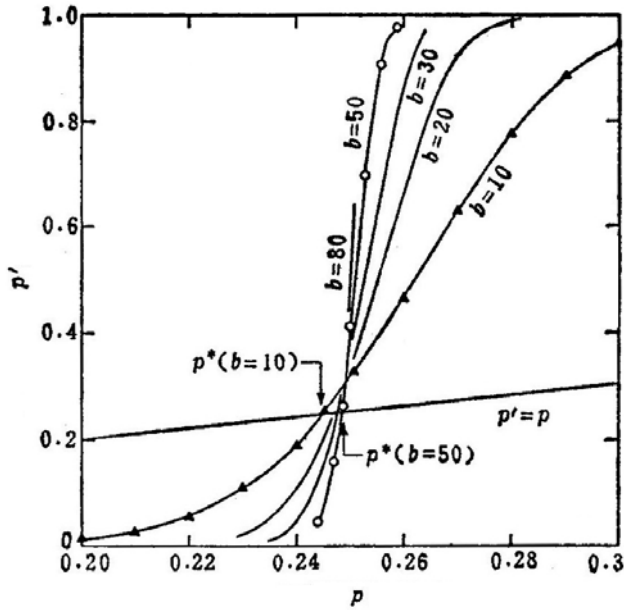


图1.6.3.4-3 三维简立方键逾渗标度行为的计算结果。

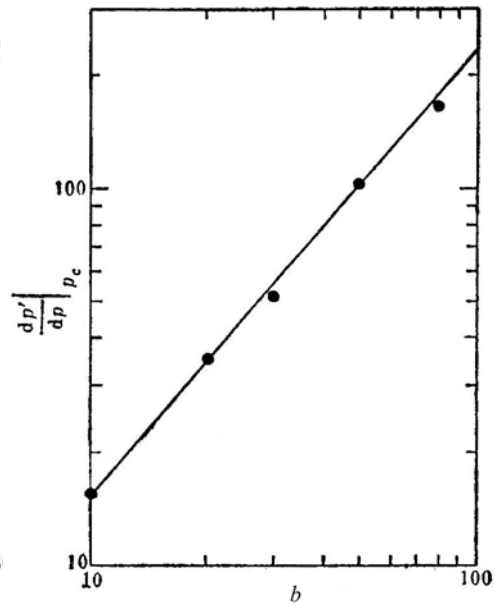


图1.6.3.4-4 由方程(1.6.3.3-6)式三维简立方键逾渗下的临界指数计算。

$$P_N(n) = C_N^n p^n (1-p)^{N-n} \approx \exp\left\{-\frac{(n-pN)^2}{2Np(1-p)}\right\} / \sqrt{2\pi Np(1-p)}, \quad (1.6.3.4-2)$$

当 b 值或 N 很大时，该分布在 $n \approx p^*N$ 处有尖锐的峰值，因此，只需求此处附近的 $K(n)$ 值。

图1.6.3.4-3显示了对三维简立方点阵上键逾渗的一组Monte Carlo计算结果，横轴表示 p ，即在一个包含 b^3 条键的立方块内的联键百分率；纵轴代表发生逾渗的立方块（即有一对相对的面是连接的）的联键百分率。图中给出了5条对应于不同 b 值的模拟计算结果， $b=10$ 时计算了2万个样本， $b=80$ 时为500个。显见，当 b 值有限时，逾渗阈值点分布在 p 的一个有限范围内， b 值越大，求得的结果越为准确。在 $b \rightarrow \infty$ 的极限下，函数 $p' = R(p)$ 变成一个阶梯函数，在阈值点 $p = p_c$ ， p' 由 $p' = 0$ 突然上升为 $p' = 1$ 。图1.6.3.4-4是相应的由方程(1.6.3.3-6)式计算临界指数时的双对数曲线，由曲线的拟合值得到的指数为 $\nu = 0.85$ ，它对应表1.6.2.5-1中 $d = 3$ 时的指数值0.9。

1.6.3.5 座—键逾渗的重整化群

对经典逾渗的最简单的推广是座—键逾渗，其中点阵中的座和键都是随机占据的，概率分别为 p^{bond} 和 p^{site} ，该模型是 Frisch 和 Hammersley 在1963年提出的，其后由 Stanley 等人将之作为凝胶化模型。在图1.6.1.2-2所示的管道系统的类比中，座—键逾渗过程相当于在管道网络中既有阀门在接头处，也有阀门在管子中。

在座和键均为随机占据的情况下（一般有不同的概率， $p^{bond} \neq p^{site}$ ），会出现一端或两端都是空座的占据键，在凝胶化模型中这种类型的占据键没有物理意义，它们不代表反应形成的化学键，因为后者必定是连接一对单体（即两个端点均为已占座），幸好这种键对集团连接性并无贡献，因为它们要不就是死端（一个端点是空座），要不就是完全孤立的（两个端点均为空座）。所以，它们并不影

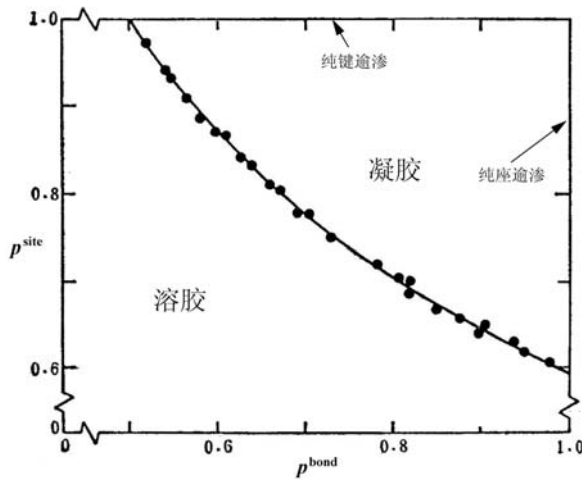


图1.6.3.5-1 正方点阵上的座—键逾渗的相图。

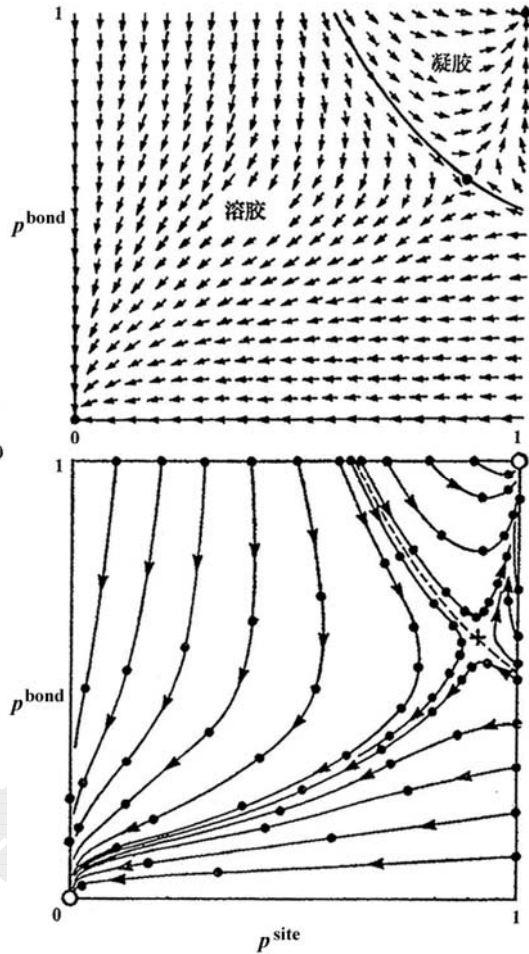


图1.6.3.5-2 正方点阵上的座—键逾渗的重整化群流向图。注意座标轴与图1.6.3.5-1不同的。上下两图分别是不同研究者得到的结果。

响无穷大集团（凝胶巨分子）是否存在。

在座—键逾渗过程中，体系的成分由两个独立变数 p^{bond} 和 p^{site} 确定，要出现逾渗通路，它们都必须足够大。每个量究竟要多大则与另一个有关，二者是相互依赖的。对于正方形点阵上的座—键逾渗，图1.6.3.5-1显示了 (p^{bond}, p^{site}) 空间中高密度区的相图。图中的实线代表相边界，它分开逾渗区（“凝胶”）与非逾渗区（“溶胶”）。凝胶区有无穷大集团，在溶胶区集团是有限的。沿着图1.6.3.4-3的上边界直线， $p^{site} = 1$ 而 p^{bond} 变化，这条水平线表示全部座都是已占座但只有某些键是占据键，相应于纯粹的键逾渗，而溶胶—凝胶转变曲线与它相交于 $(p^{bond}, p^{site}) = (p_c^{bond}, 1)$ ，正是键逾渗的阈值。同样，图的右边界代表纯粹的座逾渗，这条垂直线与溶胶—凝胶相边界的交点即为座逾渗阈值 $(1, p_c^{site})$ 。代表两种纯粹的极限情形的两个阈值点，被一条光滑连续的相变曲线连接起来，这一事实具有特殊的意义。

图1.6.3.5-2中的两个图均表示在正方形点阵上的座—键逾渗所对应的二维区域 (p^{bond}, p^{site}) 的重整化群流向图（与图1.6.3.5-1不同的是两个轴交换了，且是全部的场而不是一部分）。与图1.6.3.1-2的一维流向图不同的是，座—键逾渗的流向图发生在平面上，这两个由不同作者给出的图中所示的结果彼此符合得很好，尽管表达形式稍有不同。对于正方形点阵，表1.6.1.3-1中给出的模拟计算结果是： $p_c^{site} = 0.592746$ ， $p_c^{bond} = 0.5$ 。图1.6.3.5-2中的两个图分别给出的重整化群计算结果是：(a)、 $p_c^{site} = 0.57$ ， $p_c^{bond} = 0.51$ ；(b)、 $p_c^{site} = 0.63$ ， $p_c^{bond} = 0.52$ 。

1.6.3.6 不动点

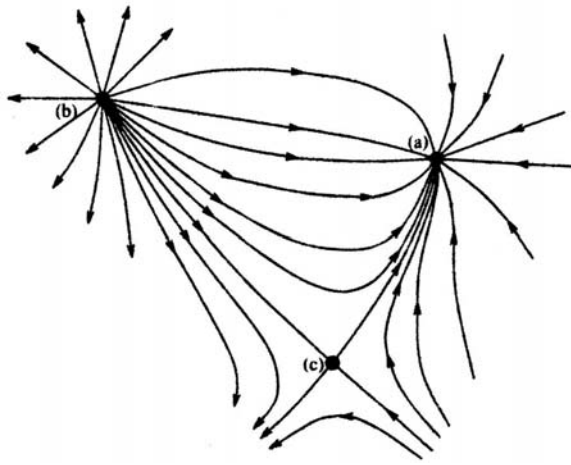


图1.6.3.6-1 三种不动点附近的流线: (a)吸引不动点、(b)排斥不动点、(c)混合不动点。

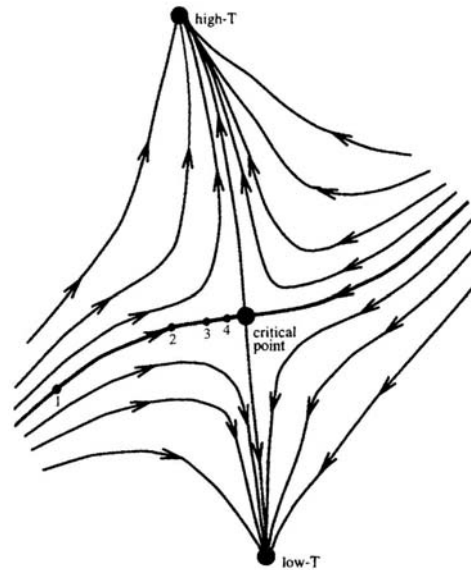


图1.6.3.6-2 二维参数空间中重整化群的流向图,粗线表示临界面,处于该面上的数字代表趋于临界点的重整化步骤。

图1.6.3.5-2的重整化群流向图有两个稳定不动点和一个临界不动点,稳定不动点在流向的两个极端点处: $(0,0)$ 点相应于全部的键或座都是空的, $(1,1)$ 点则都是占据的。临界不动点位于 $(p^{bond}, p^{site}) = (0.59, 0.90)$ 。如果把流向图看成是实际地球部分表面的水流图,则临界不动点就是一个鞍点,即连接纯座逾渗阈值与纯键逾渗阈值的脊线的最低点。这条脊线是地球表面的一个分水岭,这条线的南面与西面的流域均流向点阵的空不动点 $(0,0)$; 而北边和东边的流域则流向完全占据的不动点 $(1,1)$ 。显然,西南流域相当于相图的非逾渗区,这个区里的不断重标度将 p 重整化到越来越低的密度。东北流域相应于逾渗区,该区内的重整化将趋向高密度极限。和前面的情形一样,定标导至的流动是离开临界点。

在讨论标度行为时,我们曾指出,座逾渗与键逾渗属于相同的普适类(即有相同的临界指数),这是由经验建立的,即基于实验事实。图1.6.3.5-2证明,这两种基本类型的逾渗过程的临界不动点在混合过程相空间中重整化到同一个临界不动点,因此按照重整化群理论的解释,也把座逾渗与键逾渗归入相同的普适类。

一般来说,可以将不动点分成3类,即吸引不动点、排斥不动点、混合不动点(图1.6.3.6-1)。在 $p' = R(p)$ 的反复迭代下,重整化群流向图中不动点的周围有不同的流线方向。顾名思义,吸引不动点是流线的“黑洞”,排斥不动点是流线的“泉眼”。图1.6.3.5-2中的临界不动点就是混合不动点,在它周围,部分流线是进入的,另一部分是流出的。由图1.6.3.3-1可以看出,当 $\lambda = dR/dp > 1$ (对于 $p = p_c$ 点),它是排斥的。而在 $p = 0$ 和 $p = 1$ 的两端点, $\lambda < 1$, 是吸引的。对于像座—键逾渗这样的二维或高维参数空间,我们感兴趣的是混合不动点,图1.6.3.5-2所示的是该点附近的流线,有一个面称为临界面,它将两个不同流向区域分割开来,一部分流向是趋于一个不动点,另一部分流向是趋于另外一个不动点,因此,临界面是由趋向于混合不动点的两端流向线组成。如果用热力学的磁相变类比,则系统依赖于温度和磁场两个物理量,临界面表示相变温度 T_c 随磁场

的变化。

对于实空间重整化方法,一种形象化阐述其基本观点的说法是:在临界点,一切长度尺标共存!这种说法抓住了相变的重整化群理论的基本原理。因为在相变点,体系的特征长度趋于无穷,相对于原子尺度的长度而言变得任意地大(宏观的)。对于逾渗,发散的是连接性长度。正是由于存在一个发散长度尺标,才可能把实空间重整化这一优美的方法应用于逾渗。

参考文献

- [1] R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids* (Wiely, 1983) (中文译本: R. 泽仑(著), 黄昀等(译), 《非晶态固体物理学》, 北京大学出版社, 1988年)(第四章讨论逾渗模型)。
- [2] 赵凯华、朱照宣、黄昀, 《非线性物理导论》(讲义稿, 北京大学非线性科学中心, 1992年)。

第二章 重要抽样的 Monte Carlo 模拟

§2.1 统计力学基础

本节中我们主要复习经典统计力学理论,其中的一些基本概念和计算公式是后续的 Monte Carlo 模拟和分子动力学计算机模拟的基础。

2.1.1 相空间理论

2.1.1.1 相空间

经典统计力学考虑的是一个多自由度(原则上是无限多)的力学体系,这些自由度一般是粒子的坐标和动量,或者是磁矩即自旋。经典体系意指这些自由度是可对易的,以这些自由度为坐标展开的空间即为相空间。如 N 个粒子的 $3N$ 个位置坐标 (q_1, \dots, q_{3N}) 和 $3N$ 个动量 (p_1, \dots, p_{3N}) 构成 $6N$ 维相空间,相空间中的一个点代表力学体系的微观状态,相应的 $6N$ 个坐标组成体系的一个构型(注意:不是 3 维位置和 3 维动量空间,且 N 个粒子在空间中占 N 个点)。

每个坐标值 q_i 和 p_i 随时间的演变由经典力学的正则方程决定,

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (i=1, \dots, 3N) \quad (2.1.1.1-1)$$

其中 $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ 是体系的 Hamilton 量,是所有粒子坐标和动量的函数,这里我们用矢量 \mathbf{q} 表示所有 $3N$ 个位置坐标。随着时间的发展,坐标值 (\mathbf{q}, \mathbf{p}) 也在连续地变化,因此相空间中的代表点走出一条轨迹(图 2.1.1.1-1),其轨迹的运动方向完全由速度矢量 $\mathbf{v} = (\dot{\mathbf{q}}, \dot{\mathbf{p}})$ 给出,因而通过相空间中任一点的轨迹只能有一条。当力学体系从不同的初态出发时,在相空间中就沿着不同的轨迹而运动,这些轨迹是不相交的(否则自相交点出发有两条轨迹)。但当 H 显含时间 t 时,经过某一点的轨迹在不同时刻的方向可以不同,因此轨迹可能相交。

代表点的轨迹只能在相空间中的一个有限区域内运动,因为有限的体积 V 限制了 \mathbf{q} 的取值范围,而有限的能量 E 限制了 \mathbf{q} 和 \mathbf{p} 。特别是,对于能量守恒的保守系统,轨迹限于在相空间中由 $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = E$ 确定的曲面上运动。如果总能处于 $(E, E + \Delta E)$ 的一个区域范围内,则轨迹限制于一个厚为 ΔE 的曲面壳层里。

2.1.1.2 统计系综

对于由微观粒子组成的宏观

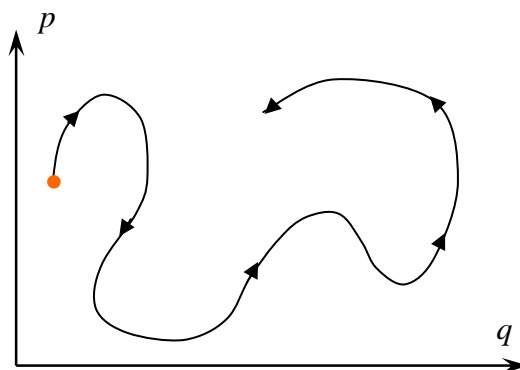


图 2.1.1.1-1 一个力学体系的代表点在相空间中随时间发展所走过的轨迹。

系统，我们并不想知道所有粒子的坐标、动量、角速度等微观力学量，首先没有必要了解那么详细，另外这些量是不可测量的，只有平均的物理量如压力等才是可测的，从微观的角度来说测量仪器的响应很慢，测量结果是多个粒子在一段长时间内作用的平均效应，即使可以作瞬时测量，其瞬时值与平均值差别也是很小的（对于 $N \sim 10^{23}$ 的体系，涨落误差是 $1/\sqrt{N}$ ）。因此统计力学的中心思想是用几个宏观物理量（如粒子数 N 、体积 V 、温度 T 、压强 P 、能量 E 、化学势 μ 、比热 C 等）代替 $6N$ 个描述微观状态的自由度。而宏观量可以对所有粒子的微观参量求平均值而得到。之所以要用平均值是因为微观状态的数目要远远大于宏观状态的数目，即一个宏观态实际上是由许多微观态实现的，或者说，粒子体系必须满足相同的宏观约束条件，但其微观状态可以有差别。对于大量粒子组成的体系，宏观性质对微观细节并不敏感。

关于平均值，其定义有两类。首先我们想到，可以对一个物理量 A 沿相空间中代表点随时间的演化的一条轨迹进行长时间平均，即

$$\bar{A} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A[\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t)] dt \quad (2.1.1.2-1)$$

这正是我们在分子动力学中所要做的，只不过分子动力学中限于计算资源的考虑，模拟体系的粒子数和总时间都要远远小于实际情况。

系综是统计力学中引入的一个重要概念。我们将力学体系在相空间中的轨迹作多个拷贝，每一瞬时来看，每个拷贝中只有一个点，将所有拷贝放入同一相空间中组成一个系综（图 2.1.1.2-1）。系综因此定义为是由大量性质完全相同的力

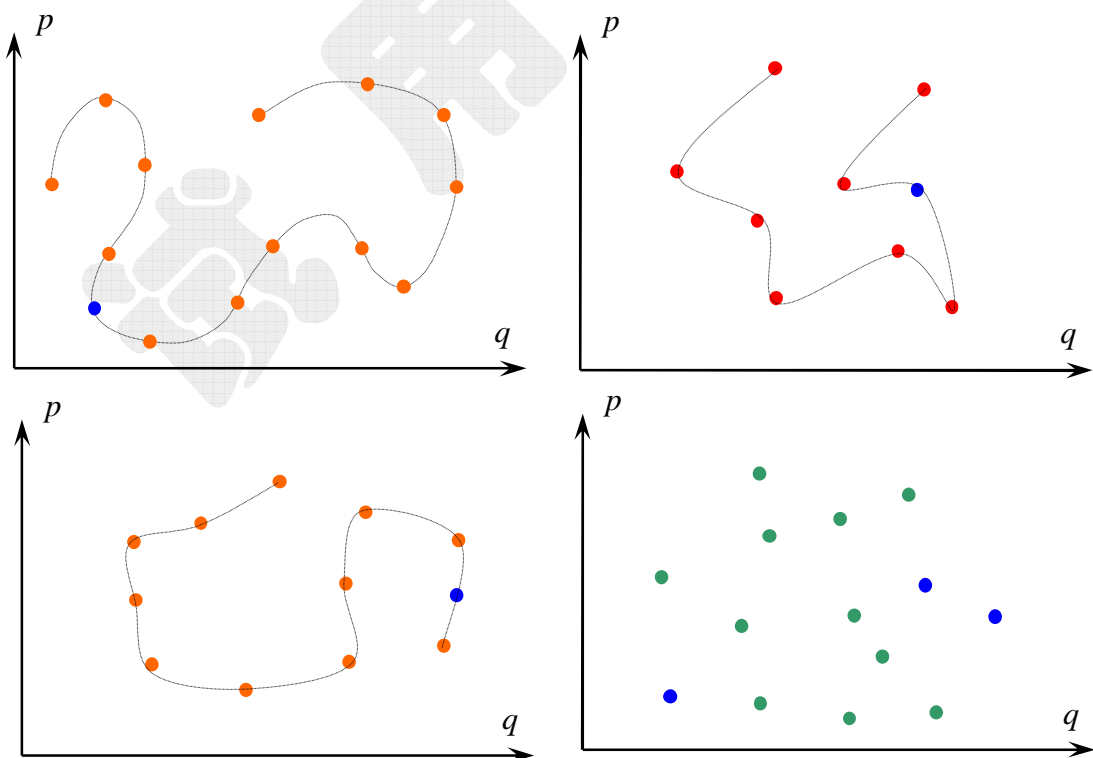


图 2.1.1.2-1 系综是一个瞬间对多个相同力学体系拷贝所组成的代表点集合。左上、右上、左下图分别是同一个力学系统轨迹的 3 个拷贝（由于初始条件可以不同，轨迹也不同）。右下是系综的示意图，其中的三个点分别取自前面的三个力学系统的拷贝。

学体系而构成的，每个体系各处在一运动状态而且是独立的。则相空间中弥漫着大量代表点，每个点是系综的一个组成单元，这些点云集在相空间中的一定区域里。当时间变化时，“星云”中的这些点当然也要走出连续发展的轨迹（实际上力学体系的拷贝中初态可以不一样，因为无法也无必要确定每个粒子的初态，所以这些轨迹可以不重合）。但是，这里我们不再关心体系的时间演化。按照各态历经假设，当力学体系从任意初态开始运动后，只要时间足够长，所有在能量曲面上的一切微观状态都要经过。因此，对一条轨迹长时间的平均完全等效于瞬时对系综中所有代表点的平均。

因为相空间中系综代表点有一定的密度分布，设其为 $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}; t)$ ，求系综平均时须将它作为权重因子，因此宏观量的所有可能微观状态的系综平均值为

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}; t) d\mathbf{q} d\mathbf{p}}{\int \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}; t) d\mathbf{q} d\mathbf{p}} \quad (2.1.1.2-2)$$

可以看出， ρ 相当于几率密度分布。上式中的积分遍及整个相空间，但是实际上有贡献的主要集中于 ρ 值较大的区域。一旦函数 $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}; t)$ 已知，则代入上式求积分，即可由微观量求得相应的宏观量，统计物理学的主要任务就可完成。因此如何确定函数 ρ 是统计物理学的关键问题，而计算物理学则研究如何在给定的几率密度分布下计算积分（2.1.1.2-2）式。

一般来说，系综平均可以是时间的函数。如果密度分布不显含时间，

$$\partial \rho / \partial t = 0, \quad (2.1.1.2-3)$$

则系综是定态的，代表处于平衡态的体系。为了决定上述方程在什么情况下满足，需要对相空间中代表点的运动做详细考察。

2.1.1.3 Liouville 定理

现在我们讨论相空间中点的几率密度是如何随时间变化的。Liouville 于 1838 年发表的定理称：系综的几率密度在运动中不变，其数学表达式为

$$d\rho/dt = 0. \quad (2.1.1.3-1)$$

因此，（2.1.1.2-2）式中的平均值 $\langle A \rangle$ 于时间无关。

如图 2.1.1.3-1 所示，考虑相空间中一个任意体积 Ω ，体积元是 $d\Omega = d\mathbf{q} d\mathbf{p} = dq_1 \cdots dq_{3N} dp_1 \cdots dp_{3N}$ ，包围该体积的表面以 σ 表示，对应体积元的面积元为 $d\sigma$ 。体积中的代表点随时间变化的速率为

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Omega} \rho d\Omega. \quad (2.1.1.3-2)$$

另一方面，代表点流出该体积并通过表面 σ 的净速率为

$$\int_{\sigma} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} d\sigma = \int_{\sigma} \rho \mathbf{v} \cdot d\boldsymbol{\sigma} = \int_{\Omega} (\nabla \cdot \rho \mathbf{v}) d\Omega. \quad (2.1.1.3-3)$$

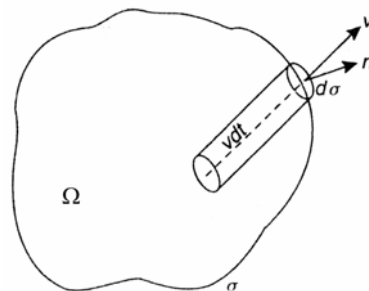


图 2.1.1.3-1 相空间中代表点流体的运动。

其中的 \mathbf{v} 是通过面积元 $d\sigma$ 时的速度， \mathbf{n} 是面积元法向。因为相空间中没有代表点的源或黑洞，代表点的总数应该是守恒的，故

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Omega} \rho d\Omega = - \int_{\Omega} (\nabla \cdot \rho \mathbf{v}) d\Omega. \quad (2.1.1.3-4)$$

对于任意的体积 Ω ，故得

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0, \Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \left\{ \frac{\partial(\rho \dot{q}_i)}{\partial q_i} + \frac{\partial(\rho \dot{p}_i)}{\partial p_i} \right\} = 0, \quad (2.1.1.3-5)$$

该方程相当于粒子流的连续性守恒方程。根据正则运动方程 (2.1.1.1-1) 式，有

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} = - \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}, \quad (2.1.1.3-6)$$

则 (2.1.1.3-5) 式为

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) + \rho \sum_i \left\{ \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right\}, \\ & = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = \frac{d\rho}{dt} \end{aligned} \quad (2.1.1.3-7)$$

代入正则方程后，简化为

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + [\rho, H] = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = 0, \quad (2.1.1.3-8)$$

此式即为 Liouville 方程。它的含义是，有一群代表点在一定的时间内由相空间中一个区域移到另一个区域，则移动前后各区域内的代表点密度保持不变，即随着代表点而运动的观察者来看，代表点的局域密度是不随时间变化的(图 2.1.1.3-2)。

(2.1.1.3-8) 式与 (2.1.1.2-3) 式是不同的。Liouville 方程

(2.1.1.3-8) 式是力学定律的结果，

总是成立，而 (2.1.1.2-3) 式只是平衡态时的要求，既可以满足也可能不满足。

两者同时成立时，即达到平衡态时有

$$[\rho, H] = 0, \quad (2.1.1.3-9)$$

满足上式的一种情形是，假定 ρ 除了不显含时间外 ($\partial \rho / \partial t = 0$)，它也不依赖于坐标 (q, p) ，即：

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = C. \quad (2.1.1.3-10)$$

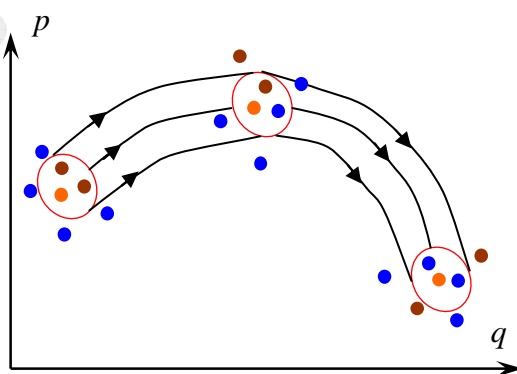


图 2.1.1.3-2 系综的代表点在相空间中随时间的运动时，局域密度保持不变。

物理上这表示, 所选的系综体系在任意时间所有可能的微观状态都是均匀分布的, 系综的每个成员是等几率地分布于所有微观态中的, 这就是微正则系综, 其力学量的系综平均 (2.1.1.2-2) 式则为

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\Omega. \quad (2.1.1.3-11)$$

积分的分母是相空间中占据的体积。

另一种满足 (2.1.1.3-9) 式的一种情形是, ρ 是 Hamilton 量 H 的显函数, 它对坐标 (\mathbf{q}, \mathbf{p}) 的依赖性也是通过 H 随 (\mathbf{q}, \mathbf{p}) 的变化而实现的, 即

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \rho[H(\mathbf{q}, \mathbf{p})]. \quad (2.1.1.3-12)$$

将上式代入 $[\rho, H]$ 后即可验证 (2.1.1.3-9) 式。因此, 这是另一种实现定态系综的密度函数分布, 该系综就是正则系综, 其密度函数分布为 Boltzmann 分布

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \propto \exp[-H(\mathbf{q}, \mathbf{p})/kT]. \quad (2.1.1.3-13)$$

式中的 k 为 Boltzmann 常数。

2.1.2 系综理论

相空间代表点的集合和几率密度分布一起规定了一个系综, 它描述了在某种宏观约束条件下所有允许微观状态的概率, 其约束条件可以由一组外加宏观参量来表示。根据规定外加的条件不同, 我们区分几种系综: 微正则系综具有给定的 (N, V, E) , 特征函数是熵 $S(N, V, E)$; 正则系综有确定的 (N, V, T) , 特征函数是 Helmholtz 自由能 $F(N, V, T)$; 巨正则系综给定 (μ, V, T) , 特征函数是 Massieu 函数 $J(\mu, V, T)$; 等温等压系综给定 (N, P, T) , 特征函数是 Gibbs 自由能 $G(N, P, T)$ 。其中的参量是: 粒子数 N 、体积 V 、温度 T 、压强 P 、能量 E 、化学势 μ 。这些系综所处的环境可用图 2.1.2-1 总结, 下面我们求各系综的几率分布和物理量的表示, 更为详细的推导请参看统计力学的各种参考教材。

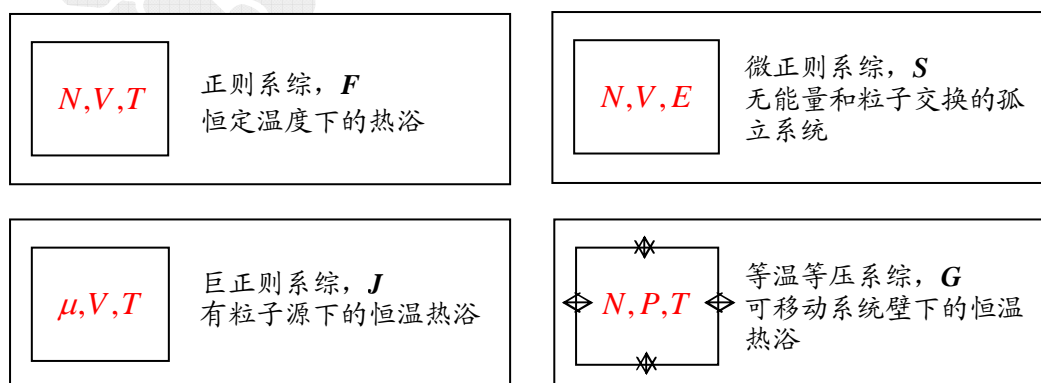


图 2.1.2-1 用于 Monte Carlo 和分子动力学模拟中的典型统计系综。

2.1.2.1 微正则系综

把 N 个粒子放入体积为 V 的盒子中，并固定总能量 E ，这样的一个独立体系即为微正则系综，它被广泛地应用在分子动力学模拟中，这时系综的温度和压强不定，可以在一个平均值附近涨落。

微正则系综的几率密度导入时，采用了平衡态统计物理的一个基本假设，即等几率原理：对孤立体系的平衡态求统计平均时，认为相空间中能量曲面 E 和 $E + \Delta E$ 之间相等体积的几率相等。定义相空间体积，

$$\Omega(E) = \int_{H \leq E} d\Omega, \quad (2.1.2.1-1)$$

因为代表点处于厚度为 ΔE 的曲面壳层内，(2.1.1.3-11) 分母中的相空间体积则应为

$$\int_{\Delta E} d\Omega = \Omega(E + \Delta E) - \Omega(E) = \frac{d\Omega}{dE} \Delta E = \Omega'(E) \Delta E. \quad (2.1.2.1-2)$$

由几率密度的归一化，(2.1.1.3-10) 成为

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \begin{cases} 1/[\Omega'(E) \Delta E], & \text{if } E \leq H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \leq E + \Delta E \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases}. \quad (2.1.2.1-3)$$

系综平均为，

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\Omega'(E)} \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta E} \int_{\Delta E} A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\Omega. \quad (2.1.2.1-4)$$

当 $\Delta E \rightarrow 0$ ，密度分布成为 δ 函数：

$$\rho_{NVE} = Z_{NVE}^{-1} \delta[H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - E]. \quad (2.1.2.1-5)$$

其中用于归一化的常数 Z 称为配分函数，对于微正则系综，它等于无限薄壳层相空间体积。对于封闭在体积 V 中的 N 粒子体系，配分函数等于其总能量恰为 E 的微观状态数

$$Z_{NVE} = \int \delta[H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - E] d\Omega \equiv \Omega'(E). \quad (2.1.2.1-6)$$

(对于量子全同粒子体系，经典的密度分布和配分函数均要乘以因子 $(N! h^{3N})^{-1}$ ，其中归一化因子 $N!$ 是考虑到系统中任意交换两个粒子而不改变系统的量子态，因子 h^{3N} 是对于量子态的相空间体积元而引入的)。体系的特征函数 (达到平衡时，特征函数取极小值) 是熵，

$$S(N, V, E) = k \ln Z_{NVE}. \quad (2.1.2.1-7)$$

根据热力学第一定律

$$dE = TdS - PdV + \mu dN, \quad (2.1.2.1-8)$$

可得，

$$T = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V}^{-1}, \quad P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N}, \quad \mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V}. \quad (2.1.2.1-9)$$

2.1.2.2 正则系综

把 N 个粒子放入体积为 V 的盒子中, 并将其置于温度恒为 T 的热浴中, 这个体系即为正则系综, 它是 Monte Carlo 方法模拟研究的典型体系, 这时系综的总能量和压强不定, 可能在一个平均值附近涨落。

由微正则系综描述的体系能量固定的概念并不适用于现实世界, 首先, 总能量很难测量, 另外, 也难于进行物理上的控制使其值保持不变。而且, 微正则系综因其必须确定复杂的高维的几何体积, 在数学上也有明显的困难, 只有在很简单的情况 (如球体、方体等) 才能计算。更可行的方法是固定体系的温度, 这个参数既易测量又易控制, 与一恒温热浴保持接触即能固定温度。通常不关心热浴的具体性质, 只需要它有足够大的热容即行。假设热浴中浸有无限多个力学体系的拷贝, 这些体系的集合构成正则系综, 其微观态由参数 (N, V, T) 描述。

正则系综中, 原则上体系的总能在零至无穷之间变化, 我们的问题是要找到系统在任意时间处于能量为 E 的几率。将体系 (总能量 E) 与其浸入的热浴 (总能量 E_h) 合起来看成是一个大的力学体系并对这个大体系应用微正则系综, 大体系的总能量为 $E_0 = E + E_h$ 并保持恒定。大体系的相体积元为 $d\Omega d\Omega_h$, (2.1.2.1-4) 式为

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \frac{1}{\Omega'(E_0)} \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta E} \int_{\Delta E} A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\Omega d\Omega_h, \\ &= \frac{1}{\Omega'(E_0)} \int A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\Omega \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta E} \int_{\Delta E} d\Omega_h, \end{aligned} \quad (2.1.2.2-1)$$

其中 $d\Omega_h$ 的积分限为 $E_0 - E \leq E_h \leq E_0 + \Delta E - E$, 故有体积积分

$$\int_{\Delta E} d\Omega_h = \Omega_h(E_h + \Delta E) - \Omega_h(E_h) = \frac{d\Omega_h(E_h)}{dE_h} \Delta E. \quad (2.1.2.2-2)$$

代入系综平均值公式 (2.1.2.2-1) 后得

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\Omega'(E_0)} \int \Omega'_h(E_h) A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\Omega \Rightarrow \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{\Omega'_h(E_h)}{\Omega'(E_0)}. \quad (2.1.2.2-3)$$

因为假定热浴比我们的体系大很多, 因此有 $E/E_0 = 1 - E_h/E_0 \ll 1$ 。将上式分子在 $E \approx 0$ 即 $E_h \approx E_0$ 附近展开, 但理想气体下的推导表明, 直接的 Taylor 展开是不收敛的, 因此须在取对数后展开,

$$\ln \Omega'_h(E_h) = \ln \Omega'_h(E_0) + \left(\frac{\partial \ln \Omega'_h}{\partial E_h} \right)_{E_h=E_0} (E_h - E_0) + \dots, \quad (2.1.2.2-4)$$

由 (2.1.2.1-6) - (2.1.2.1-9) 式,

$$\beta = \frac{1}{kT} = \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E}, \quad (2.1.2.2-5)$$

由相接触两个体系处于热平衡的热力学，其温度相等，则

$$\frac{\partial \ln \Omega'_h}{\partial E_h} = \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E} = \beta, \quad (2.1.2.2-6)$$

则 (2.1.2.2-4) 式为

$$\Omega'_h(E_h) \approx \Omega'(E_0) \exp(-\beta E). \quad (2.1.2.2-7)$$

将上式代入到 (2.1.2.2-3) 式，真正的变量是 E ，与 E_0 有关的项是常数项。将其归一化后得

$$\rho_{NVT} = Z_{NVT}^{-1} \exp(-\beta H), \quad (2.1.2.2-8)$$

它正是经典的 Boltzmann 分布，此处的能量 E 已用一般的 Hamilton 量 H 表示，和式 (2.1.2.1-5) 一样，认为 H 取值为 E （因为量子力学中 E 是 H 的本征值，更一般的表示是密度分布 ρ 如同 H 那样是算符，计算平均值或期待值时需求不同量子态 $|n\rangle$ 下的矩阵元 $\rho_{nm} = \langle n | \rho | m \rangle$ ），系综平均即为，

$$\langle A \rangle = Z_{NVT}^{-1} \int A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})} d\Omega. \quad (2.1.2.2-9)$$

式中用于归一化的常数 Z_{NVT} 是正则配分函数，

$$Z_{NVT} = \int \exp[-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})] d\Omega, \quad (2.1.2.2-10)$$

正则配分函数的积分也可以表为对所有给定能量的微观状态数的积分，即

$$Z_{NVT} = \int \exp(-\beta H) \Omega'(E) dE = \int \exp(-\beta H) Z_{NVE} dE, \quad (2.1.2.2-11)$$

由于微正则配分函数 Z_{NVE} 是随能量而迅速增加的函数，但 Boltzmann 分布则是快速递减的函数，故两个函数的乘积是在某一个值 $\langle E \rangle$ 附近有一尖锐的分布，体系在大多数时间内，它的能量状态都是逗留此值的附近。因此，正则系综与能量严格为 $\langle E \rangle$ 的微正则系综几乎等价，正则系综中的能量涨落不会很大。故热力学极限定理说，当粒子数和体积均变为无穷大时，两系综的平均相等。对计算模拟来讲，只能处理有限的体系，两种系综平均值之间的差别随体系的尺度增大而减小。

对于正则系综，体系的特征函数是 Helmholtz 自由能 F （达到平衡态时 F 取极小值），

$$F(N, V, T) = -kT \ln Z_{NVT}, \quad (2.1.2.2-12)$$

代入热力学关系

$$F = E - TS, \quad (2.1.2.2-13)$$

并由 (2.1.2.1-8) 可得熵、压强和化学势，

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V}, \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T}, \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T}, \quad (2.1.2.1-14)$$

以及总能

$$E = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V} = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right]_{N,V} = \left[\frac{\partial (F/T)}{\partial (1/T)} \right]_{N,V}. \quad (2.1.2.2-15)$$

由于总能也可表成系综能量的平均值，上式也等于

$$\langle E \rangle_{NVT} = \frac{\int H e^{-\beta H} d\Omega}{\int e^{-\beta H} d\Omega} = -\frac{\partial \ln Z_{NVT}}{\partial \beta}. \quad (2.1.2.2-16)$$

根据比热的定义，

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V} = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{N,V}, \quad (2.1.2.2-17)$$

上式也等于

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{1}{kT^2} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \frac{1}{kT^2} \left[\frac{\int H^2 e^{-\beta H} d\Omega}{\int e^{-\beta H} d\Omega} - \left(\frac{\int H e^{-\beta H} d\Omega}{\int e^{-\beta H} d\Omega} \right)^2 \right]. \\ &= \frac{1}{kT^2} \left[\langle E^2 \rangle_{NVT} - \langle E \rangle_{NVT}^2 \right]. \end{aligned} \quad (2.1.2.2-18)$$

2.1.2.3 等温等压系综

把 N 个粒子放入可移动边壁的盒子中使其压强 P 为固定值，并将其置于温度恒为 T 的热浴中，这个体系即为等温等压系综，一般是在 Monte Carlo 方法模拟中加以实现，这时系综的总能量和体积不定，可以在一个平均值附近涨落。对于磁性系统， P 和 V 分别用磁矩和外磁场替代。

设想一个理想气体体系有 $M-N$ 个粒子，体积为 V_0-V ，我们的力学体系通过一活动边壁与理想气体保持接触（图 2.1.2.3-1），总体系的粒子数 M 和体积 V_0 恒定。边壁自由活动时，力学体系的体积 V 会有涨落。总体系的配分函数为两个体系的配分函数之积，

$$Z_{MV_0T} = \int \exp(-\beta H) d\Omega \int \exp(-\beta H_i) d\Omega_i, \quad (2.1.2.3-1)$$

其中第二个积分是对理想气体的，它可以解析地求出

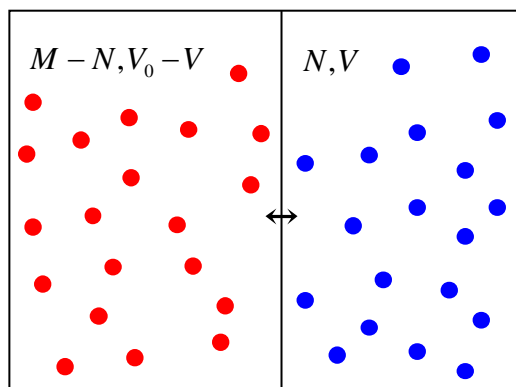


图 2.1.2.3-1 理想气体和力学体系交换体积。

$$\int \exp(-\beta H_i) d\Omega_i = \left(\int dV \int \exp(-\beta p^2/2m) d\mathbf{p} \right)^{M-N} = \left[(V_0 - V)(2\pi mkT)^{3/2} \right]^{M-N} \quad (2.1.2.3-2)$$

由于体积 V 可变, 则求系综平均值时应对体积积分, 力学体系的几率密度为

$$\rho = \frac{(V_0 - V)^{M-N} \exp(-\beta H)}{\int (V_0 - V)^{M-N} dV \int \exp(-\beta H) d\Omega} \quad (2.1.2.3-3)$$

现在取极限 $V_0 \rightarrow \infty, M \rightarrow \infty$, 使得理想气体的密度为 $\rho_0 \rightarrow (M - N)/V_0$ 。故在极限 $V/V_0 \rightarrow 0$ 下, 有

$$\begin{aligned} (V_0 - V)^{M-N} &\rightarrow V_0^{M-N} \left(1 - \frac{V}{V_0} \right)^{M-N} \rightarrow V_0^{M-N} \exp \left[-(M - N) \left(\frac{V}{V_0} \right) \right], \\ &\rightarrow V_0^{M-N} \exp(-\beta PV) \end{aligned} \quad (2.1.2.3-4)$$

式中已代入理想气体状态方程 $\rho_0 = \beta P$, 这里 P 是常数。故 (2.1.2.3-3) 式为

$$\rho = \frac{\exp[-\beta(H + PV)]}{\int \exp(-\beta PV) dV \int \exp(-\beta H) d\Omega} \quad (2.1.2.3-5)$$

上式中分母的归一化因子即为配分函数,

$$Z_{NPT} = \iint \exp\{-\beta[H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) + PV]\} d\Omega dV = \int dV \exp(-\beta PV) Z_{NVT}, \quad (2.1.2.3-6)$$

系综平均为

$$\langle A \rangle = Z_{NPT}^{-1} \iint A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) e^{-\beta[H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) + PV]} d\Omega dV. \quad (2.1.2.3-7)$$

体系的特征函数是总体系的自由能与理想气体的自由能之差, 即 Gibbs 自由能 $G(N, P, T)$,

$$G(N, P, T) = -kT \ln Z_{NPT}, \quad (2.1.2.3-8)$$

它与其它热力学量的关系为

$$G = F + PV = E - TS + PV, \quad (2.1.2.3-9)$$

由此可得,

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{N,P}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{N,T}, \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{P,T}. \quad (2.1.2.3-10)$$

2.1.2.4 巨正则系综

巨正则系综中具有确定温度 T 、给定化学势 μ 及体积 V , 但是粒子数可以是变化的, 如在化学反应中那样。巨正则系综一般是通过 Monte Carlo 方法模拟加以实现, 这时系综的总能量、压强和粒子数存在涨落。

巨正则系综可以看成是正则系综的进一步推广, 正如正则系综是微正则系综的推广那样, 即不仅是体系的能量而且粒子数也可以变化, 因为粒子数和能量一

样难于直接测量确定, 因此可以将它们都作为变数。和推导正则系综一样, 考虑浸入在一个热浴中的力学体系。力学体系和热浴之间不仅有能量还有粒子交换, 由力学体系和热浴组成的大体系的总能 $E_0 = E + E_h$ 以及总粒子数 $N_0 = N + N_h$ 保持恒定, 并且力学体系的能量和粒子数远远小于热浴的。(2.1.2.2-3) 式中的微观状态数 Ω' 不仅是依赖于能量, 也是粒子数的函数, 几率密度分布即为

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{\Omega'_h(E_h, N_h)}{\Omega'(E_0, N_0)}. \quad (2.1.2.4-1)$$

将分子取对数, 再对能量和粒子数作展开, (2.1.2.2-4) 为

$$\begin{aligned} \ln \Omega'_h(E_h, N_h) &= \ln \Omega'_h(E_0, N_0) \\ &+ \left(\frac{\partial \ln \Omega'_h}{\partial E_h} \right)_{E_h=E_0} (-E) + \left(\frac{\partial \ln \Omega'_h}{\partial N_h} \right)_{N_h=N_0} (-N) + \dots \end{aligned} \quad (2.1.2.4-2)$$

由两个具有粒子交换的体系达到相平衡时的热力学, 其化学势 μ 相等, 即

$$\frac{\partial \ln \Omega'_h}{\partial N_h} = \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial N} = \beta \mu, \quad (2.1.2.4-3)$$

故与 (2.1.2.2-7) 式对应, 有

$$\Omega'_h(E_h, N_h) \approx \Omega'_h(E_0, N_0) \exp[-\beta(\mu N + E)]. \quad (2.1.2.4-4)$$

将几率密度归一化后得

$$\rho_{\mu VT} = Z_{\mu VT}^{-1} (N!)^{-1} \exp[-\beta(\mu N + H)], \quad (2.1.2.4-5)$$

巨正则配分函数是,

$$Z_{\mu VT} = \sum_N \frac{1}{N!} \int \exp\{-\beta[\mu N + H(\mathbf{q}, \mathbf{p})]\} d\Omega, \quad (2.1.2.4-6)$$

式中已经将全同粒子的归一化因子 $N!$ 放入。如果有多种粒子的话, 则上两式应改为求和式

$$\rho_{\mu VT} = Z_{\mu VT}^{-1} \left(\prod_i N_i! \right)^{-1} \exp\left[-\beta \left(\sum_i \mu_i N_i + H \right)\right], \quad (2.1.2.4-7)$$

$$Z_{\mu VT} = \sum_{N_i} \left(\prod_i \frac{e^{-\beta \mu_i N_i}}{N_i!} \right) \int \exp[-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})] d\Omega, \quad (2.1.2.4-8)$$

系综平均为,

$$\langle A \rangle = Z_{\mu VT}^{-1} \sum_{N_i} \left(\prod_i \frac{e^{-\beta \mu_i N_i}}{N_i!} \right) \int A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})} d\Omega. \quad (2.1.2.4-9)$$

巨正则系综的特征函数是 Massieu 函数,

$$J(\mu, V, T) = -kT \ln Z_{\mu VT} \quad (2.1.2.4-10)$$

它与其它热力学量的关系为,

$$J = F - \mu N = E - TS - \mu N, \quad (2.1.2.4-11)$$

代入式

$$E = TS - PV + \mu N, \quad (2.1.2.4-12)$$

故有,

$$J = -PV, \quad (2.1.2.4-13)$$

$$S = -\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V, \mu}, \quad P = -\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{\mu, T}, \quad N = -\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{V, T}. \quad (2.1.2.4-14)$$

参考文献

- [1] R.K. Pathria, *Statistical Mechanics* (Elsevier, 1972) (该书第二版有世界图书出版公司中国重印版, 2003年) (中文译本: 统计力学(上、下册), R.K.帕斯里亚(著), 湛垦华、方锦清(译), 高等教育出版社, 1986年) (理想的英文参考书)
- [2] 王竹溪, 《统计物理学导论》(人民教育出版社, 1956年) (中文名著)

§2.2 Monte Carlo 模拟与重要抽样

本节开始我们讨论经典多粒子体系（特别是正则系综的）的重要抽样法，它是 Monte Carlo 方法在统计力学中应用的基础。在对 NVT 系综计算平均值时，构型空间应以 Boltzmann 因子 $\exp(-\beta H)$ 作为权重，由于积分空间是高维的，因此应该用重要抽样法的 Monte Carlo 积分（参看 1.3.2 节）。用 Boltzmann 权重因子在相空间中产生随机点的想法最初来源于 von Neumann 舍选抽样法。首先可以考虑在相空间中产生一些完全随机的序列，它们以几率 $\exp(-\beta H)$ 接受，式中的能量是构型的函数并且是正的。然而，对于随机构造的状态，能量较高的构型占绝大多数，但其接受几率很小，因此，我们可能花了很多计算时间在产生构型上，但多数都被舍去了，显然，这样的抽样效率很低。另外一种构造具有统计独立构型的方法可以根据 Boltzmann 分布产生偏向于低能的随机构型，但这种方法很难实现。因此，1953 年 Metropolis 发展了一种相关的但却摒弃了构型的统计独立性的方法，随机构型是通过一种称为 Markov 链的方式构造出来的，其中新的构型依赖于之前的构型。本节阐述 Metropolis 方法以及必要的概率论基础。

2.2.1 随机过程

在 §1.1 中我们讨论了随机数的产生，这些随机数之间的自关联性应是很弱的，即任意两个随机数之间是有统计独立性的。现在我们讨论相反的问题，即对给定的自关联系数，如何产生相应的随机数序列。

2.2.1.1 条件概率

首先我们复习概率论中一些相关的基本概念。设 $\{x(t)\}$ 是时间变量 t 的函数的系综（例如一天中的温度曲线值，分子在热运动中的坐标值），对函数取值有几率 $P(X < x, t)$ 及几率密度 $p(x, t) = dP(x, t)/dx$ ，这样的—个时间函数的系综称为一个随机过程，系综中的一个某一具体的函数值即是随机过程的实现。当时间变量取离散化的时间序列 (t_1, t_2, \dots) 值时，则随机过程称为随机序列。

对应于离散化的时间序列值，上面的定义可以推广到高阶，几率和几率密度为 $P_n(x_1, \dots, x_n; t_1, \dots, t_n)$ ， $p_n(x_1, \dots, x_n; t_1, \dots, t_n) = d^n P_n(x_1, \dots, x_n; t_1, \dots, t_n)/dx_1 \cdots dx_n$ 。定义条件几率为

$$p(x_n | x_{n-1}, \dots, x_1; t_n, \dots, t_1) = p_n(x_1, \dots, x_n; t_1, \dots, t_n) / p_{n-1}(x_1, \dots, x_{n-1}; t_1, \dots, t_{n-1}), \quad (2.2.1.1-1)$$

它表示，在 $t = t_n$ 时刻 x 取值 x_n ，但在之前的时间内 x 取值分别为 x_{n-1}, \dots, x_1 的几率。

当满足条件 $p_n(x_1, \dots, x_n; t_1, \dots, t_n) = p_n(x_1, \dots, x_n; t_1 + t, \dots, t_n + t)$ 时，称随机过程是平稳的，这时时间的起点是无关紧要的。时间序列仅仅表示 x 取值的先后。下面我们考虑平稳过程，并略去时间序列值。

对于真正的随机过程（如前面所述的随机数产生序列），随机序列是无关联的链，即 n 个量 x_1, \dots, x_n 取特定值的几率是统计无关的，

$$p(x_1, \dots, x_n) = p_1(x_1) p_1(x_2) \cdots p_1(x_n), \quad (2.2.1.1-2)$$

即条件几率仅决定于该步独立取值的几率，与以前时刻无关：

$$p(x_n | x_{n-1}, \dots, x_1) = p_1(x_n). \quad (2.2.1.1-3)$$

2.2.1.2 Markov 链

我们称一个平稳的随机序列是 Markov 的，如果某一时刻 x 取值的条件几率是独立于上一时刻之前的所有 x 值的话，

$$p(x_n | x_{n-1}, \dots, x_1) = p(x_n | x_{n-1}). \quad (2.2.1.2-1)$$

该式表示，某一步的结果仅仅依赖于上一步，与更前面的历史无关。对应的态序列 (x_1, \dots, x_n) 称为 Markov 链。例如，SAW 路径就是非 Markov 序列，因为必需要记住历史上访问过的格点，因此，当前占位的几率与整个历史上占据点有关。定义 $W_{i \rightarrow j} = p_1(x_j | x_i)$ ，即将条件几率解释成从状态 x_i （变量 x_{n-1} 的一个特定取值）转移到状态 x_j （变量 x_n 的一个特定取值）的跃迁几率，它需满足跃迁几率的条件： $W_{i \rightarrow j} \geq 0$ ， $\sum_j W_{i \rightarrow j} = 1$ 。则由 (2.2.1.1-1) 式

$$\begin{aligned} p_n(x_1, \dots, x_n) &= p(x_n | x_{n-1}, \dots, x_1) p_{n-1}(x_1, \dots, x_{n-1}) = p(x_n | x_{n-1}) p_{n-1}(x_1, \dots, x_{n-1}), \\ &= p(x_n | x_{n-1}) \cdots p(x_2 | x_1) p_1(x_1) = p_1(x_1) W_{1 \rightarrow 2} \cdots W_{n-1 \rightarrow n} \end{aligned} \quad (2.2.1.2-2)$$

设可能的状态总数目为 M ，则转移概率构成 $M \times M$ 矩阵 $\mathbf{W} = \{W_{ij}\}$ 。我们用矢量 $\mathbf{p}(1)$ 表示系统初始态构型的几率，那么下一个状态的几率分布为 $\mathbf{p}(2) = \mathbf{p}(1) \mathbf{W}$ ，则在 N 步之后，系统平衡态的几率分布为 $\mathbf{p}(N) = \lim_{N \rightarrow \infty} \mathbf{p}(1) \mathbf{W}^{N-1}$ 。

Markov 链的极限分布是与初始分布的选择无关的，仅决定于转移概率，这就保证了模拟的原子系统的平衡态是按照 Boltzmann 因子进行几率分布的。为了说明该点，我们考虑一个两能级系统，其第一和第二能级分布的 Boltzmann 因子是 2:1，因此，平衡态下的构型分布应该为矢量 $(2/3, 1/3)$ 。用下面的跃迁矩阵可以达到该极限分布，

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.2.1.2-3)$$

即 $W_{1 \rightarrow 1} = 0.5$ ， $W_{1 \rightarrow 2} = 0.5$ ， $W_{2 \rightarrow 1} = 1$ ， $W_{2 \rightarrow 2} = 0$ 。显然，按此转移概率，第一能级的最终占据几率要大。设初始分布为 $\mathbf{p}(1) = (1, 0)$ ，即第二能级完全没有被占据，乘以跃迁矩阵后可得 $\mathbf{p}(2) = (0.5, 0.5)$ ， $\mathbf{p}(3) = (0.75, 0.25)$ ，连续乘下去得到平衡态分布 $(2/3, 1/3)$ 。

达到平衡后，应有

$$\mathbf{p} = \mathbf{p} \mathbf{W}, \quad p_i = \sum_j p_j W_{ji}. \quad (2.2.1.2-4)$$

如两能级系统例子中,

$$(2/3 \quad 1/3) = (2/3 \quad 1/3) \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.2.1.2-5)$$

2.2.1.3 主方程

因此我们的任务就是寻找到合适的转移概率,使之能给出平稳的分布 \mathbf{p} 。对于有 $M \times M$ 个元素的矩阵 \mathbf{W} 及有 M 个元素的 \mathbf{p} (M 可以不限于有限大小,但这里认为它是有限值), (2.2.1.2-4) 式的解有很多,而我们只要找到一个这样的解就行了,下面所述的 Metropolis 方法就是其一解。

现在我们进一步阐述 Markov 链的性质。用连续时间变量 t 推导主方程,它描述了 Markov 过程中几率密度 $p(x,t)$ 的变化。对于各态历经的链来说,当 t 很大时 $p(x,t)$ 与时间无关。在 Δt 时间内, $p(x,t)$ 的变化是由于:(1) x 的构型在 Δt 后变到 x' 构型;(2) x' 构型进入到 x 构型,因此有

$$p(x,t+\Delta t) - p(x,t) = -\int dx' W(x \rightarrow x') p(x,t) \Delta t + \int dx' W(x' \rightarrow x) p(x',t) \Delta t, \quad (2.2.1.3-1)$$

在无限小 Δt 时,即为:

$$\frac{\partial p(x,t)}{\partial t} = \int dx' [-W(x \rightarrow x') p(x,t) + W(x' \rightarrow x) p(x',t)]. \quad (2.2.1.3-2)$$

该式称为主方程,相当于几率守恒方程,即对所有时间均有 $\int p(x,t) dx \equiv 1$ 。该方程还揭示了 Markov 过程的基本性质,即 t 时刻的状态完全决定了系统的发展。也就是说,系统在此之前的历史发展轨迹的记忆没有保存下来。

真正能用主方程描述的物理系统极少。但统计力学中在处理多粒子多自由度系统时,如果只抽取某些重要的自由度而忽略其它的自由度,即引入一类随机更新的动力学变量以补偿略去的微观细节,则系统的行为可以用这种简单的过程描述。主方程的重要性在于,在 Monte Carlo 模拟中起着巨大作用的重要抽样法 (Metropolis 方法) 可以解释成 Markov 链 - 随机行走。

由于我们要求的是平稳分布 (即平衡态分布), (2.2.1.3-2) 式左边取零后得,

$$\int dx' W(x \rightarrow x') p(x,t) = \int dx' W(x' \rightarrow x) p(x',t). \quad (2.2.1.3-3)$$

达到平衡后,与时间无关,故有

$$\frac{p(x)}{p(x')} = \frac{W(x' \rightarrow x)}{W(x \rightarrow x')}, \quad (2.2.1.3-4)$$

该式即为统计力学中的细致平衡解。对于它的物理意义,我们可以用随机游动的醉鬼为例形象地加以说明: 设 x 附近醉鬼的密度为 $N(x)$, 对应于 (2.2.1.3-1) 式, 一些随机游动的醉鬼在不断地离开或进入 x 位置, 从而造成数目的变化,

$$\begin{aligned}\Delta N(x) &= -\int dx' \{W(x \rightarrow x')N(x) - W(x' \rightarrow x)N(x')\} \\ &= -\int dx' W(x \rightarrow x')N(x') \left\{ \frac{N(x)}{N(x')} - \frac{W(x' \rightarrow x)}{W(x \rightarrow x')} \right\},\end{aligned}\quad (2.2.1.3-5)$$

当进出达到平衡时,

$$\frac{N_e(x)}{N_e(x')} = \frac{W(x' \rightarrow x)}{W(x \rightarrow x')}.\quad (2.2.1.3-6)$$

对于偏离平衡的情况, 如过多的醉鬼进入 x , 则 $N(x)/N(x') > N_e(x)/N_e(x')$, 因此必有 $\Delta N(x) < 0$, 即过多的醉鬼会离开, 反之亦然。在醉鬼数目 N_0 足够多时, 其分布 $N(x)$ 最终会达到平衡态分布 $N_e(x) = N_0 p(x)$, 这就是统计力学的细致平衡原理。

(2.2.1.3-4) 式是可逆 Markov 链, 即由某步到达 x 并在下一步进入 x' 的几率和反方向进行的几率相同。我们可以验证, (2.2.1.3-4) 式就是 (2.2.1.2-4) 式。这说明, 几率密度守恒条件或主方程与 Markov 链存在对应关系。将变量 x 和 x' 分别用下标 i 和 j 替换, 则方程 (2.2.1.3-4) 为

$$p_i W_{ij} = p_j W_{ji},\quad (2.2.1.3-7)$$

对下标 j 求和, 由转移概率的规一化式, $\sum_j W_{ij} = 1$, 故得 (2.2.1.2-4) 式。如前所述, 该方程的数目有 $2M$ 个, 而 \mathbf{W} 矩阵元有 M^2 个, 因此细致平衡下的主方程式不能唯一地确定跃迁矩阵。

2.2.1.4 Markov 过程的物理应用

除了 Metropolis 抽样是 Markov 链之外, 许多真实的物理系统的 Monte Carlo 方法模拟多是基于 Markov 过程, 因此可以说, Markov 链的概念是 Monte Carlo 模拟的关键。在多粒子体系的经典统计物理中, 动力学变量服从 Newton 方程, 相空间中系综代表点的几率密度按 Liouville 方程发展, 分子动力学方法就是按力学方程追踪相空间中单个代表点随时间变动的决定性轨迹。而在 Monte Carlo 方法中, 我们只是对相空间点进行随机抽样, 与物理时间无关, 对大量随机抽样点的平均与对大量轨迹的平均值相同, 这是 Monte Carlo 方法与分子动力学方法的主要区别之处, 除此之外, Markov 链是相空间的重要抽样, 只有对配分函数有重要贡献的区域才被更多地抽出。

因此, Markov 过程是不能应用于完全决定论的体系的。但更多情况下我们关心的不是体系中每个粒子的坐标和动量的时间演变, 而只是要求一个粗粒平均的图像。在粗粒平均中, 只有少数自由度保留下来, 而对那些刻画极为细微的空间和极快的时间上的细节均予抹去, 由此产生相关较慢的自由度之间的随机跃迁。这样, 在不同的时间尺度上有可能将 Liouville 方程改写成主方程。

例如, 我们现在考察 AB 二元合金在低温下原子间的扩散。固体金属中形成晶格, 每个格点或被 A 原子占据, 或被 B 原子占据, 或为空位。A 原子或 B 原子可以以几率 Γ_A 或 Γ_B 跳迁至最邻近空位, 许许多多这种随机的原子间的扩散使得浓度梯度最后降低。原子在可以占据的位子上的分布完全是随机的, 转移概率可以和近邻有关也可以是常数。考虑到固体中的势能, 跳迁事件是个热激发过程, $\Gamma \propto \exp(-\Delta E/k_B T)$, 势垒高度 ($\Delta E \approx 1\text{eV}$) 要远大于热运动能。因此, 空位从一个格点移到另外一个格点的时间要远大于晶格振动的时间(振动频率的倒数): 声子振动的时间在 10^{-13} 秒, 空位移动所需的时间要慢 10 倍。这样, 时间尺度上已经很好的分离了。在低温下原子振动的幅度仅有原子间距的 1% 量级。因此, 如果用数值求解 Newton 方程来计算体系中所有原子运动的分子动力学方法, 在有限的计算资源下采到的跳迁事件的样本点太少。而主方程允许我们用 Monte Carlo 方法来直接模拟重要的跳迁过程, 并完全忽略声子, 当然, 跳迁几率需作为计算的输入参数。许多物理过程可以用 Markov 过程描述, 如自旋玻璃中磁化的驰豫、溶液中巨分子的链团结构、粒子的随机 Brown 运动和扩散现象、物质中粒子的输运过程、表面有序单畴的结晶生长、多层膜的外延生长、逾渗和临界现象等等。

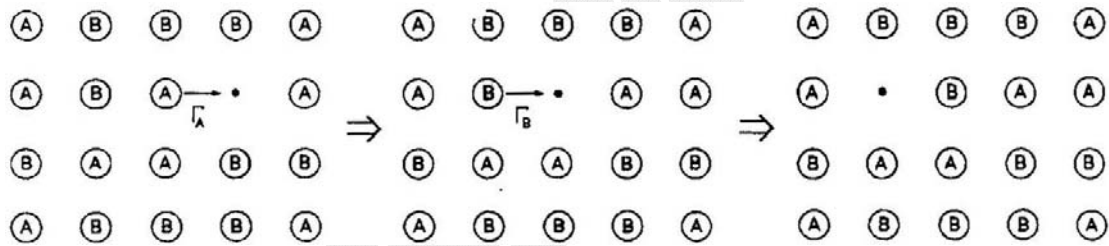


图 1.11 二元合金中空位的内扩散过程。

2.2.2 Metropolis 方法

第一章中所述的按给定分布产生随机抽样的方法很难推广到高维下复杂分布函数的情况, 因此还需要其它办法来对这样的分布进行抽样。Metropolis 等人正在进行中子穿透材料的模拟时发现了一个重要抽样方法可以改进 Monte Carlo 计算的平均值, 由此法产生的随机数满足细致平衡条件, 也就是说, 随机数的分布服从给定的平衡态分布, 或者等效的是按平衡态分布产生的。Metropolis 方法现已成为计算物理的一个重要基础, 这不仅是因为, 对积分变量在一给定值下的任意分布函数, 用此方法即可产生该分布的随机数或重要抽样, 尤其是, 它对于统计物理问题中经常遇到的分布最为有用, 因为正则系综的配分函数可以是系综中所有坐标的复杂函数分布, 即使是非统计物理问题也可以通过 Boltzmann 型因子转化成统计物理问题进行求解, 如量子 Monte Carlo 的路径积分方法那样。

2.2.2.1 抽样规则

Metropolis 提出的 (2.2.1.3-7) 式的解是一个非对称的。设由 $i \rightarrow j$ 的跃迁几

率为 $W_{ij} = T_{ij}A_{ij}$ ，其中 T_{ij} 是由 x_i 选择步进至 x_j 的几率， A_{ij} 是接受该步的几率。可以假定 T 矩阵是对称的， $T_{ij} = T_{ji}$ ，即选择步进时 x_i 和 x_j 是等价的。按 Metropolis 提出的规则，接受几率是非对称的，根据待满足的几率分布 p 而定，转移概率表示式为：

$$W_{ij} = \begin{cases} T_{ij}, & \text{if } p_j > p_i; \\ T_{ij} (p_j/p_i), & \text{if } p_j < p_i, \end{cases} \quad (2.2.2.1-1)$$

式中给出的态下标 i 和 j 是不同的。当它们相同时，应该根据转移概率的规一化式得出：

$$W_{ii} = 1 - \sum_{j \neq i} W_{ij} \quad (2.2.2.1-2)$$

可以证明，由 (2.2.2.1-1) 式给出的抽样规则满足细致平衡条件 (2.2.1.3-7) 式。另外一种对称的 Barker 抽样规则同样满足细致平衡条件：

$$W_{ij} = T_{ij} \frac{p_j}{p_j + p_i}, \quad i \neq j \quad (2.2.2.1-3)$$

(2.2.2.1-1) 式仅是解法的数学抽象表示，下面我们具体阐述抽样的方法。仍用变量 x 表示物理系统的所有动力学变量，对 N 个粒子系统，它代表了 $3N$ 个坐标分量和 $3N$ 个动量分量。Metropolis 方法的实际做法有点像舍选法，设 $p(x)$ 为所考虑的几率密度分布，并且已经产生了 x_1, x_2, \dots, x_n 个抽样点，现在的问题是如何产生下一个抽样点 x_{n+1} 。可以在上一个点附近构造一个试探解， $x_t = x_n + \delta$ ， δ 是试探步长（可正可负，例如可取 $\delta = (\xi - 0.5)\Delta x$ ， Δx 是固定步长， $\xi \in (0,1)$ 是均匀分布的随机数），该点是否被选取决定于比值 $r = p(x_t)/p(x_n)$ ：

- 1、如果 $r > 1$ 则选取，即 $x_{n+1} = x_t$ ($r > 1$)。
- 2、否则，产生 $[0,1]$ 区间内均匀分布的随机数 ξ ，如果 $\xi < r$ 则选取；也即，使得 $x_{n+1} = x_t$ ($r < 1$) 的选取几率为 r 。否则，放弃；即 $x_{n+1} = x_n$ 。

图 2.2.2.1-1 为其抽样过程的示意图。该方法是一种重要抽样法，即抽样得到

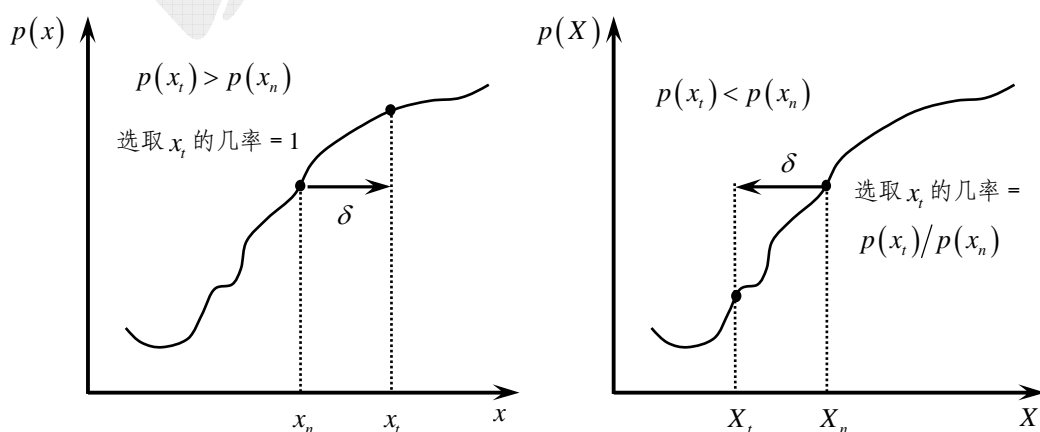


图 2.2.2.1-1 Metropolis 抽样方法的过程。

的 x 的值倾向于落在分布 $p(x)$ 取较大值的区域。由它产生的抽样点序列 x_{n+1}, x_{n+2}, \dots 是强关联的, 特别在序列起始点 x_1 附近, 因为很难选择一个合适的起始点。因此, 如果不去特别选择的话, 通常是任意给定一个起始点产生, 然后舍去序列的初始段。同样可以将序列中任一部分的抽样点舍去以减小抽样的强关联性, 这个步骤称为分布的热化处理。除此之外, 试探步长 δ 或 Δx 的选取对抽样效率和结果分布也很重要, 它不能取得过大或过小。设想 x_n 最可能取的值是在 $p(x)$ 最大处, δ 过大时许多试探被舍去, 过小时序列集中在此点的附近, 不能覆盖 x 取值的区间, 其结果不能很好的代表分布 $p(x)$ 。通常 δ 的选取是使得接受的效率为一半左右。

该抽样过程产生的离散 x 值可以作为满足特定分布 $p(x)$ 的随机数, 当它与前面所述的随机数不同之处在于, 现在的随机数序列是强烈相关的, 因为某一个点总是在上个点的附近产生的, 两个顺序点之间相隔很近, 可以验证, 相关系数 $C(l) \neq 0$ 。Markov 链现在可以看成是有偏压的随机行走, 尽管有着强的相关性, 但是细致平衡原理保证了, 只要抽样点数足够多, 就能得到平衡分布。如对积分所做的那样, 只要抽样出来的点分布与被积函数曲线形态一致, 我们并不关心点之间是如何形成分布的。这正是 Metropolis 方法用于统计力学分布抽样的关键, 而在理想随机数的应用时我们却是要避免随机数之间的关联性。

统计力学中 Boltzmann 因子为正则系综的几率分布, $p(x) = \exp[-\beta H(x)]$, 其中能量是构型 x 的函数, 构型变量 x 视具体问题而定。Metropolis 抽样规则中只要求知道 p 的比值, 因此分母中的配分函数可以消去 (如果我们已知了配分函数, 则根本就无需作抽样计算了), 则我们可以根据该抽样规则产生大量的离散 x 值, 构成 Markov 链 $\{x_k, k=1, \dots, m, \dots, n\}$, 其中序列中热化过程的前 m 个构型被舍去。注意在计算系综统计平均时, 需要将所有有效步数统计在内 (不包括热化阶段) 而不能只保留选取成功的步数和构型, 如第 i 个构型计算出物理量的值为 A_i , 则系综平均为

$$\langle A \rangle = \frac{1}{n-m} \sum_{i=m+1}^n A_i. \quad (2.2.2.1-4)$$

2.2.2.2 证明

下面接着要证明的是由 Metropolis 法抽样产生的随机点的平衡态分布 $N_e(x)$ 确实正是 $p(x)$ 。设 $W(x \rightarrow y) = T(x \rightarrow y)A(x \rightarrow y)$, T 是由 x 作试探步进至 y 的几率, 它对于 x 和 y 是对称的: $T(x \rightarrow y) = T(y \rightarrow x)$, A 是接受该步的几率, 即由 Metropolis 抽样法则中规定的。因此, 细致平衡条件 (2.2.1.3-6) 或 (2.2.1.3-7) 式可写成,

$$N_e(x)/N_e(y) = A(y \rightarrow x)/A(x \rightarrow y), \quad (2.2.2.2-1)$$

如果 $p(y) > p(x)$, 由法则(1), 该步被接受, $A(x \rightarrow y) = 1$ 。由法则(2), $A(y \rightarrow x) = p(x)/p(y)$ 。如果 $p(y) < p(x)$, $A(x \rightarrow y) = p(y)/p(x)$, 且有 $A(y \rightarrow x) = 1$ 。故 (2.2.2.2-1) 式在任何情况下都有 (图 2.2.2.2-1)

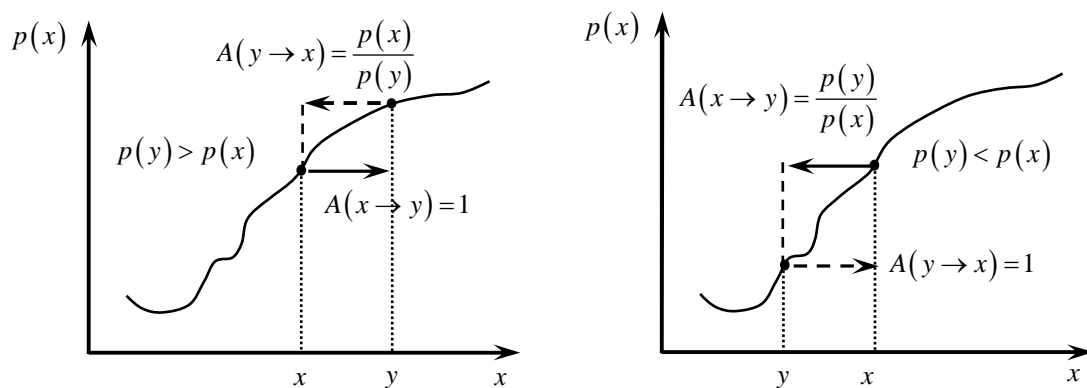


图 2.2.2.2-1 Metropolis 方法抽样中的接受概率。

$$N_e(x)/N_e(y) = p(x)/p(y) \quad (2.2.2.2-2)$$

[作业]: 设体系的能量为 $H = x^2/2\sigma_x^2 + y^2/2\sigma_y^2$ (以 $k_B T$ 为单位), 采用 Metropolis 抽样法计算 $\langle x^2 \rangle, \langle y^2 \rangle, \langle x^2 + y^2 \rangle$, 并与解析结果进行比较。抽样时在 2 维平面上依次标出 Markov 链点分布, 从而形象地理解 Markov 链。

2.2.3 不同系综的 Monte Carlo 方法

在分子动力学模拟中, 总能量 E 和总动量 \mathbf{P} 是守恒量, 因此系综平均和微正则系综 (即恒 $NVE - \mathbf{P}$) 中的相似。一般来说, Monte Carlo 模拟研究的是正则系综。系综的不同导致分子动力学和 Monte Carlo 计算统计平均的不同, 但差别在数百个粒子的体系中已经变得很小, 而且存在许多与不同系综涨落相关的方法。例如, 现在可以在恒温、恒压等条件下进行分子动力学模拟。对 Monte Carlo 来说, 系综的选择更广泛: 等压、等温、等张力等温、微正则、巨正则, 除此之外, 还增加了一种研究多相共存的 Gibbs 系综技术。尽管各系综方法有所差异, 但基本思想仍是采用重要抽样法, 用 Monte Carlo 技术对系综平均有重要贡献的相空间区域产生随机行走, 并选择接受规则, 以使按相应的概率分布产生构型。

2.2.3.1 正则系综

正则系综的若干具体应用将在 §2.3 中给出, 由于该系综的几率分布函数就是 Boltzmann 分布, $p(x) \propto \exp(-\beta H)$, 因此, 直接代入 Metropolis 抽样方法即可。以一个相互作用经典粒子体系为例, 粒子间的相互作用势能为 $U(x)$, 正则配分函数中可以对粒子的动能项积分, 因此我们仅需要考虑粒子体系中各粒子的空间坐标, 各坐标

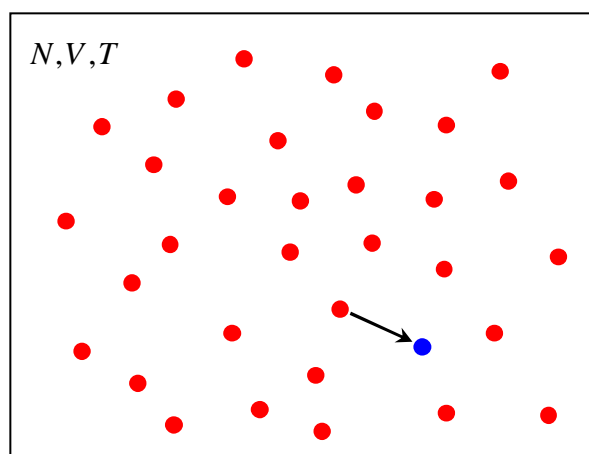


图 2.2.3.1-1 正则系综中粒子数、体积和温度是固定的, 一个粒子空间位置的移动即为 Monte Carlo 模拟的一步。

取值的一个集合构成一个构型： $x \rightarrow (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ ，改变任一个粒子坐标值将产生一个新构型。因此模拟方法为：

在固定的空间体积范围内，对给定的粒子数任意确定它们的坐标值（不考虑每个粒子的动能），形成一个初始构型 x_0 ，设置固定位置改变步长 Δ 值（可根据模拟结果调整）。计算该构型下的相互作用能量 $U(x_0)$ ，它是粒子对之间距离的函数，根据相互作用势能形状选择一截断距离，对每个粒子计数截断距离内的粒子对，计算每对之间的相互作用势并求和，注意求和中一对粒子只能计数一次。随机选择一个粒子 i ，给此粒子一随机位移， $\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}_i + \delta = \mathbf{r}_i + (\xi - 0.5)\Delta$ ，其中 ξ 代表关于直角坐标的三个随机数，这样生成了一个新构型 x_1 。计算该构型下的相互作用能量 $U(x_1)$ 。接受此粒子移动的几率为

$$p_a = \min \{1, \exp[-\beta(U_1 - U_0)]\}, \quad (2.2.3.1-1)$$

用另一新的随机数 ξ 和该值比较进行选择。如果 $\xi > p$ ，则拒受该构型，仍保持原构型不变，但在进行平均值计算的 (2.2.2.1-4) 式中要计数一次。将热化阶段的初始 m 个构型扔去，每产生一个新构型，计算待求物理量在其中的取值。

2.2.3.2 微正则系综

大多数实验是在 NPT 下进行的，有时也是在 μVT 或 NVT 下。而在固定能量的 NVE 下的实验是很少的。对稠密液体或固体，几乎不可能进行 NVE 系综的 Monte Carlo 模拟，设想采用正则系综中的模拟方式，我们将使 N 和 V 保持恒定，随机地改变粒子体系的动力学变量并尽可能多地计数微观状态的抽样，但是只能选择那些能保持总能固定的微观状态进行系综平均。显然，在大量的微观状态中，只有极少数的态才能有固定的能量，而绝大多数状态的能量在平均值 $\langle E \rangle$ 的上下进行涨落，涨落幅度可以很大，因此几乎所有的状态都被舍去了，效率极低。

Creutz 等开发了一个效率较好的微正则系综 Monte Carlo 模拟方法，它不使用随机数来确定某步 Monte Carlo 移动是否接受，而是用以下方式来实现。将所考虑的体系附加一个外部自由度，由于历史的原因该外部自由度被称为 demon（小恶魔、守护神），小鬼在力学体系中来回游荡，和体系交换能量从而改变体系的力学变量。如果体系的能量减小的话，小鬼拿走这部分能量；体系的能量要增加的话，如果小鬼手里握有足够的能量，它把这部分能量又交还给体系。这样保持了体系总能的固定，唯一需要满足的条件是小鬼的能量不能为负。

对于经典粒子体系，其具体算法是：设体系的初始构型是 x_0 ，势能是 $U(x_0)$ ，把此体系的总能量固定在某个值 E 上，附加自由度是体系能量的剩余部分（小鬼的能量）， $E_d = E - U$ ，它应总是非负值，这时开始 Monte Carlo 步骤：

- 1、随机选择一个粒子进行尝试移动，形成一个新构型 x_1 ，计算体系的能量变化， $\Delta U = U(x_1) - U(x_0)$ 。
- 2、如果 $\Delta U < 0$ ，即体系的能量降低的话，接受该步移动，将 $|\Delta U|$ 交给 demon，即 $E_d \rightarrow E_d + |\Delta U| = E_d - \Delta U$ 。

3、如果 $\Delta U > 0$ ，即体系的能量增加的话，检查 demon 是否能提供这部分能量（即 $E_d > \Delta U$ ？）：是，则接受该步移动，且 $E_d \rightarrow E_d - \Delta U$ ；否，则拒受此尝试，系统保持原构型不变， E_d 值也不变。

可见，除了试探移动是随机的以外，上述接受步骤没有使用随机数。在足够多的步数之后，力学体系和 demon 各自达到平衡， E_d 的分布也是服从 Boltzmann 几率分布的， $p(E_d) \propto \exp(-\beta E_d)$ ，而大体系的总能保持为 E 不变。由于力学体系是个多自由度的系统，相比而言 demon 只有一个自由度，因此力学体系能量的涨落非常小，为 $1/\sqrt{N}$ 量级，可认为是很好地代表了一个微正则系综。

[作业]：考虑一维经典粒子组成的理想气体，由于无相互作用，各粒子的能量不依赖于其位置，只需考虑它的动能，因此体系的构型即是各粒子速度坐标值的集合。给定粒子的质量、初始速度、总粒子数、总能、demon 能，模拟足够多步后达到平衡时的粒子速度分布。微正则系综中没有定义温度，其数值由 $\frac{1}{2}kT = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle$ 给出，求平衡时的温度值。

2.2.3.3 等温等压系综

等温等压系综在 Monte Carlo 模拟中有广泛的应用，这是因为大多数实验是在给定压力和温度的条件下进行的，而且恒 NPT 的模拟可以用来计算体系的状态方程，另外还可以模拟临近一阶相变的体系。恒压下的 Monte Carlo 模拟首先是针对二维硬盘势的模型提出的，后经改进可用于有任意连续势能表达式（如 Lennard-Jones 势）的体系。

考虑相互作用的经典粒子体系，配分函数（2.1.2.3-6）式中对粒子的动量坐标的积分可以求出并归为一相乘因子，只需要各粒子的空间坐标积分和体积积分。为此，设体系是处在边长为 $L = V^{1/3}$ 的立方盒子中，并将空间坐标 \mathbf{r} 用 L 进行约化得到标度坐标 \mathbf{s} ，即

$$\mathbf{r}_i = L\mathbf{s}_i \quad (i=1, \dots, N), \quad (2.2.3.3-1)$$

则配分函数为

$$Z_{NPT} = \int V^N \exp(-\beta PV) dV \int \exp[-\beta U(\mathbf{s}^N; L)] d\mathbf{s}^N. \quad (2.2.3.3-2)$$

在给定体积 V 内包含 N 个粒子的一个特定构型中，体系的几率密度分布为

$$\begin{aligned} \rho_{NPT}(\mathbf{s}^N; V) &\propto V^N \exp(-\beta PV) \exp[-\beta U(\mathbf{s}^N; L)] \\ &= \exp\left\{-\beta \left[U(\mathbf{s}^N; V) + PV - N\beta^{-1} \ln V \right]\right\}. \end{aligned} \quad (2.2.3.3-3)$$

在恒 NPT 系综的 Monte Carlo 模拟中， V 被处理为一个附加坐标。于是，体积改变的尝试移动和粒子位置 \mathbf{s} 改变中的尝试移动必须满足相同的准则，即 Markov 链的要求。设体积的尝试移动是从 $V_0 \rightarrow V_1 = V_0 + \delta V$ ，其中 δV 可正可负，其值用随机抽样 $\delta V = (\xi - 0.5)\Delta V$ ， ΔV 是给定最大移动步长（可根据模拟结果的接受率进行调整），可对系统的边长 L 改变而得到。按 Metropolis 方法，随机

体积变化的接受几率为

$$p_a = \min \left[1, \exp \left\{ -\beta \left[U(\mathbf{s}^N; V_1) - U(\mathbf{s}^N; V_0) + P(V_1 - V_0) - N\beta^{-1} \ln(V_1/V_0) \right] \right\} \right], \quad (2.2.3.3-4)$$

一般来说, 一次体积尝试移动需要重新计算新的约化坐标下的所有粒子间的相互作用, 因此体积移动相当于进行 N 次粒子位置的移动。通常是对 N 个粒子位置全部尝试移动一次后, 在下一个循环之间插入一次体积尝试移动。另外还可以以 $1/N$ 概率的体积移动插入到粒子位置移动中。

如果粒子体系的相互作用势能具有下述距离的函数形式的话,

$$U = \varepsilon \sum_{i < j} (\sigma/r_{ij})^n = \varepsilon \sum_{i < j} [\sigma/(Ls_{ij})]^n, \quad (2.2.3.3-5)$$

则当体系的线性维数从 L_0 变化至 L_1 时, 势能的变化很易计算, 因为

$$U(L_1) = (L_0/L_1)^n U(L_0). \quad (2.2.3.3-6)$$

这时没有必要再重新计算新的约化坐标下的所有粒子间的相互作用。当势能是 (2.1.3.2-5) 型的线性组合时 (如 Lennard-Jones 势), 也是如此, 即对每一项有 (2.1.3.2-6) 式。故这样的体积尝试移动可以用和粒子位置尝试移动一样的频率。

2.2.3.4 巨正则系综

用巨正则系综研究的体系是粒子数可变的, 例如在气体和吸附剂组成的体系中那样, 我们需要得到与外部环境有关的体系内粒子平均数目的信息, 达到平衡时, 吸附剂内气体和外部气体的温度和化学势相同。

将 (2.2.3.3-1) 式中的标度坐标应用到 (2.1.2.4-6) 式的巨正则配分函数中 (只考虑一种粒子的体系), 与上同样将粒子动量积分求出, 定义 $\Lambda = \sqrt{2\pi mkT}$,

$$\begin{aligned} Z_{\mu VT} &= \sum_N \frac{1}{N!} \int \exp \left\{ -\beta [\mu N + H(\mathbf{q}, \mathbf{p})] \right\} d\Omega \\ &= \sum_N \frac{\exp(-\beta\mu N) V^N}{\Lambda^{3N} N!} \int \exp[-\beta U(\mathbf{s}^N)] d\mathbf{s}^N, \end{aligned} \quad (2.2.3.4-1)$$

相应的体系的几率密度分布为

$$\rho_{\mu VT}(\mathbf{s}^N; N) \propto \frac{V^N \exp(-\beta\mu N)}{\Lambda^{3N} N!} \exp[-\beta U(\mathbf{s}^N)]. \quad (2.2.3.4-2)$$

在 Monte Carlo 模拟中, 我们必须根据上式的几率分布进行随机抽样。按照 Metropolis 方法, 确定可接受的尝试移动为:

- 1、粒子空间位置的移动: 随机选择一粒子, 将构型改变, $(\mathbf{s}_0^N) \rightarrow (\mathbf{s}_1^N)$, 该步移动的接受几率为

$$p_a(\mathbf{s}_0^N \rightarrow \mathbf{s}_1^N) = \min \left[1, \exp \left\{ -\beta \left[U(\mathbf{s}_1^N) - U(\mathbf{s}_0^N) \right] \right\} \right]. \quad (2.2.3.4-3)$$

- 2、粒子的增加和削除: 在任意随机位置增加或削除一个粒子, 相应的接受

几率分别为:

$$p_a(N \rightarrow N+1) = \min \left[1, \frac{V}{\Lambda^3(N+1)} \exp \left\{ \beta \left[\mu - U(\mathbf{s}^{N+1}) + U(\mathbf{s}^N) \right] \right\} \right]; \quad (2.2.3.4-4)$$

$$p_a(N \rightarrow N-1) = \min \left[1, \frac{\Lambda^3 N}{V} \exp \left\{ -\beta \left[\mu + U(\mathbf{s}^{N-1}) - U(\mathbf{s}^N) \right] \right\} \right]. \quad (2.2.3.4-5)$$

如同证明 (2.2.2.2-1) 式那样, 我们可证明上述的接受几率确实满足细致平衡条件 (2.2.1.3-4) 式:

$$\frac{p(N \rightarrow N+1)}{p(N+1 \rightarrow N)} = \frac{W(N+1 \rightarrow N)}{W(N \rightarrow N+1)} = \frac{p_t(N+1 \rightarrow N)}{p_t(N \rightarrow N+1)} \frac{p_a(N+1 \rightarrow N)}{p_a(N \rightarrow N+1)}. \quad (2.2.3.4-6)$$

由于增加和削除一个粒子的转移概率是相等的, $p_t(N+1 \rightarrow N) = p_t(N \rightarrow N+1)$, 故代入 (2.2.3.2-2) 后得,

$$\begin{aligned} \frac{p(N \rightarrow N+1)}{p(N+1 \rightarrow N)} &= \frac{\exp[\beta\mu(N+1)]V^{N+1}}{\Lambda^{3(N+1)}(N+1)!} \exp[-\beta U(\mathbf{s}^{N+1})] \\ &\quad \times \frac{\Lambda^{3N}N!}{V^N} \exp(-\beta\mu N) \exp[\beta U(\mathbf{s}^N)] \\ &= \frac{V}{\Lambda^3(N+1)} \exp \left\{ \beta \left[\mu - U(\mathbf{s}^{N+1}) + U(\mathbf{s}^N) \right] \right\} \\ &= \frac{p_a(N+1 \rightarrow N)}{p_a(N \rightarrow N+1)}. \end{aligned} \quad (2.2.3.4-7)$$

注意在最后一步中, (2.2.3.4-4) 或 (2.2.3.4-5) 式中必取一个因子 1。

参考文献

- [1] D.P. Landau and K. Binder, A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics (Cambridge University Press, Cambridge, 2000) (该书有世界图书出版公司中国重影版)。
- [2] D. Frenkel and B. Smit, Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications (Elsevier, 1996) (中文译本: Frenkel & Smit(著), 汪文川等(译), 《分子模拟 - 从算法到应用》, 化学工业出版社, 2002年)。

§2.3 正则系综的统计力学模型

在本节之前，我们讨论过的多粒子体系（如分形集团或逾渗集团等）中的粒子或格点之间是无相互作用的，其行为是静态的。如逾渗集团在给指定的格点占据几率下可以生成一个随机的构型，但这个构型在生成之后就不会再发生变化。而在真实的物理系统中，涉及的物理问题往往是多粒子之间的相互作用的，而且体系的宏观物理性质不仅与微观的相互作用有关，也依赖于环境如温度等变量。特别是，许多物理系统中有一种共性，就是由短程相互作用引起系统的长程有序。例如，分子间的作用力是短程的，但无数个分子聚集成的物质材料却可以具有一种集体的效应，如铁磁性。磁性的来源本质上是由于电子的自旋和轨道运动，因此一些原子和分子甚至有机分子都具有弱的磁性，但是原子间相互作用的区域仅为一个纳米左右，因此在铁磁材料中，这些原子必须以集体协调的方式配合行动才能形成宏观的磁性。这种相互作用的多粒子体系可以产生一种重要的物理现象，即相变，相变问题在物理学的众多领域的研究中一直扮演着重要角色。由于相变与体系的环境如温度和压强有关，故该研究领域涉及热力学和统计物理。

在标准统计物理的教科书上，一般讨论的是可以解析求解的模型，如理想的经典和量子气体等问题。Monte Carlo方法可用于那些不易求出准确解的问题，如相变中的相图计算等。尽管采用平均场理论等简单方法可以提供相变的简单图像，但它们还不能定量地解释在各种不同条件下的形形色色的现象。上世纪后半叶起，人们将严格解与其它理论和计算模拟方法结合起来以后，才逐渐开始理解相变问题。

2.3.1 Ising 模型

统计力学中关于相变的一个著名的标准模型是 Ising 模型。该模型最初是由 W. Lenz 提出和用来作为铁磁性的一个模型，后成为他的研究生 Ising 的博士论文题目。Ising 在1925年给出了一维情况下的解，该解显示，在一维下 Ising 模型没有相变解。Onsager 在1944年得到二维 Ising 模型的准确解，二维时就有了相变。而三维下至今还没有严格解，必须依靠数值计算。

2.3.1.1 自旋与磁性

材料的磁性本质上是量子现象，N. Bohr 和 van Leeuwen 早在量子力学诞生之前就证明了经典力学系统不可能有磁性。现代磁性理论中的关键要素是电子自旋和相应的磁矩（忽略轨道角动量对磁矩的贡献，也不考虑原子核磁矩的贡献）。当大量自旋的磁矩取相同方向时，就产生了宏观磁性。物质在外磁场 \mathbf{H} 中的磁化强度 \mathbf{M} （单位体积中的总磁矩）为

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}, \quad (2.3.1.1-1)$$

χ 称为磁化率，按磁化率的行为（图2.3.1.1-1），磁性物质分为：1）、抗磁性： $\chi < 0$ ，数值很小且是常数，不随温度变化；2）、顺磁性： $\chi > 0$ ，数值很小随温度反比

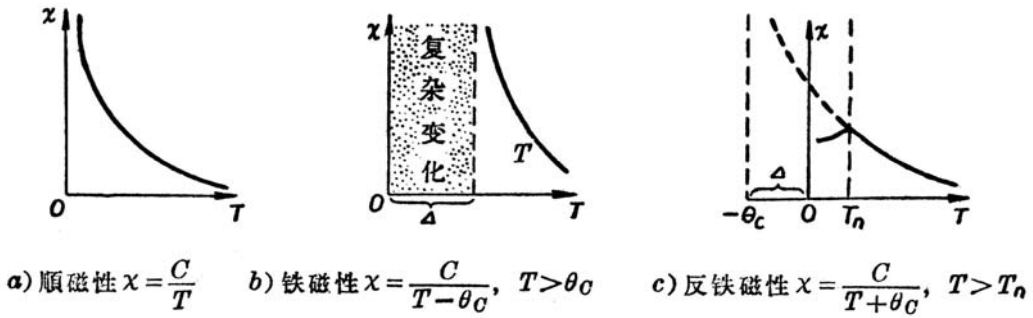


图2.3.1.1-1 不同磁性物质的磁化率随温度的变化关系。

变化或与温度无关；3)、铁磁性：在一定的相变温度 T_c (Curie 温度) 之下， M 不随 H 作线性变化，具有磁滞回线是铁磁物质在磁场中行为的基本特性，此时的磁化率依赖于磁场强度。但在 T_c 之上时，铁磁性消失，转变成顺磁性，即 χ 与温度成反比关系；4)、反铁磁性：在反铁磁 Curie 温度之上时是顺磁体，之下时 χ 随温度下降而降低。

顺磁性的经典理论是 Langevin 于1905年给出的。J.H. van Vleck 其后发展了顺磁性的量子理论，由于他对磁学研究的贡献获得1977年的 Nobel 物理学奖。1928年 van Vleck 指出铁磁物质的自发磁化可以用电子间的特殊相互作用来解释，该相互作用使得各原子间的电子自旋平行取向。Heisenberg 首先用量子力学方法计算了自发磁化强度，他的计算结果是，量子力学效应来自于电子自旋对中的交换能 $\sigma_i \cdot \sigma_j$ 。F. Bloch (他由于核磁测量方法的研究获得1952年 Nobel 物理学奖) 后来又考虑了晶体结构周期性和各种方向的自旋组态，发展了自旋波理论。

铁磁性的磁化曲线的理论基础是 L. Landau (他由于凝聚态理论的开创性研究获得1962年 Nobel 物理学奖) 和 Lifshitz 的磁畴假说，后来得到实验验证。铁磁材料中有各种不同取向的区域，称为磁畴，畴的边界有降低系统总能的作用。未加磁场时由于畴内的磁化矢量方向不同，宏观磁化强度较弱，但在磁场的作用下，磁畴的磁化矢量方向趋于相同，因此将产生非线性的磁化率并且有饱和值。下面我们讨论随温度变化的铁磁—顺磁相变问题。

铁磁性的 Ising 模型如图2.3.1.1-2所示，其中每个箭头代表原子的磁矩方向，其自旋值为 $\pm 1/2$ 。为了简化起见，我们在这里采用格子模型，每个自旋位于格点上，自旋取向或者向上或者向下。因为自旋值只可能取这两个值，故为了简便起见，今后将自旋值设为 $\sigma = \pm 1$ 。这是一个经典的自旋系统，而要真正用完整的量子力学方法处理时，需要将自旋角动量服从的量子对易规则考虑进来，这样的量子自旋问题仍然是研究的前沿领域。Ising 模型的重要之处在于它的简洁性，但却包含了相变的重要物理内容。

Ising 模型中，每一近邻自旋对之间有相互作用，系统的能量(Hamilton 量)为

$$E = - \sum_{(i,j)=1}^N J_{ij} \sigma_i \sigma_j - \mu_B H \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (2.3.1.1-2)$$

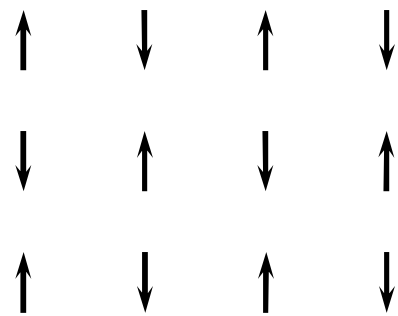


图2.3.1.1-2 铁磁体的自旋模型 ($J < 0$)。

其中求和的下标 $\langle i, j \rangle$ 表示近邻自旋对, J 是交换积分常数, 度量了自旋—自旋相互作用的强弱, μ_B 是 Bohr 磁矩。上式第二项中我们忽略了 g 因子, 也可以设它已经包含在磁场 H 中。

如果一对自旋方向相同, 则能量为 $-J$, 相反为 J 。因此定性来看, 当 $J > 0$, 体系更趋向于把所有自旋取向排成一致方向以使得能量最低, 在没有磁场情况下产生了自发磁化, 这是铁磁性。当 $J < 0$, 自旋对的取向相反才可能使能量最低, 宏观不表现磁性, 但当加上磁场后逼迫自旋取向相同, 产生磁化, 这是反铁磁性。当温度升高时, 热激发效应使得某些自旋取向随机反转, 逐步使系统无序化, 在足够高的温度下自发磁化消失成为顺磁性。

2.3.1.2 统计力学分布

体系的每种自旋构型视为一种状态 α , 对应于特定的微观态能量 E_α 。当系统处于温度为 T 的环境中时, 系统的自旋构型并非是一成不变的, 它与环境之间不断交换能量, 最终达到一个平衡态, 在有限的温度下系统将围绕此平衡态进行涨落。这种状态与温度的关系在统计力学中用正则系综进行描述。简单说来, 在正则系综中系统处于状态 α 的几率正比于 Boltzmann 因子,

$$p_\alpha = \frac{e^{-E_\alpha/k_B T}}{Z(T)}, \quad Z(T) = \sum_\alpha e^{-E_\alpha/k_B T}. \quad (2.3.1.2-1)$$

求和是对所有的自旋构型(由于我们用 H 表示磁场, 因此 Hamilton 量直接用 E 表示, 总能则用 U 表示)。请注意, 该式中的 Boltzmann 分布并不要求系统处于能量最低的状态—基态, 只是说系统处于高能态的可能性较小。只有当 $T \rightarrow 0$ 时, 系统才可能处于基态。因此, 磁场的作用是使系统有序, 而温度使它趋于无序。正是这两种相反的竞争力导致自旋点阵上的有序—无序转变。

根据 (2.1.2.2-12) - (2.1.2.2-16) 式, 所有物理量均可通过配分函数得到。将单粒子的平均自由能 F 、磁化强度 M 、总能 U 、比热 C_V 、磁化率 χ 重写如下,

$$F = -k_B T \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z, \quad M = k_B T \frac{\partial}{\partial H} \ln Z, \quad U = -\frac{\partial}{\partial (1/k_B T)} \ln Z, \quad (2.3.1.2-2)$$

$$C = \frac{\partial U}{\partial T}, \quad \chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial H}. \quad (2.3.1.2-3)$$

式中的 (M, H) 可类比 (P, V) , 上面的公式用于由配分函数解析地求解系统的物理量。另一方面, 我们也可以利用 Boltzmann 统计分布将它们表示出来,

$$U = \langle E \rangle = \sum_\alpha p_\alpha E_\alpha, \quad M = N \mu_B \langle \sigma \rangle = \mu_B \sum_\alpha p_\alpha \left(\sum_{i=1}^N \sigma_i \right)_\alpha, \quad (2.3.1.2-4)$$

类似地定义

$$\langle E^2 \rangle = \sum_\alpha p_\alpha E_\alpha^2, \quad \langle M^2 \rangle = \mu_B^2 \sum_\alpha p_\alpha \left(\sum_{i=1}^N \sigma_i \right)_\alpha^2, \quad (2.3.1.2-5)$$

$$(\Delta E)^2 \equiv \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2, (\Delta M)^2 \equiv \langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2, \quad (2.3.1.2-6)$$

(2.1.2.2-17) 说明, 比热可用总能的统计涨落表示 (统计力学中的涨落-耗散定理), 磁化率也可用零磁场下磁化强度的统计涨落表示, 即

$$C = (\Delta E)^2 / k_B T^2, \chi = (\Delta M)^2 / k_B T. \quad (2.3.1.2-7)$$

表达式 (2.3.1.2-4) - (2.3.1.2-7) 用于数值模拟求解。其中的 $\langle \sigma \rangle$ 为每个格点的平均自旋, 这里的平均可以看成, 对于与环境接触的处在平衡态的系统, 它对时间的平均, 也为对系综代表点 α (系统的自旋构型) 的平均。

2.3.1.3 一维 Ising 解

设一维自由边界条件下, N 个自旋排成一列, 两个端点 σ_1 与 σ_N 之间没有相互作用, 交换积分因子为常数。在零磁场下, 系统的 Hamilton 量为

$$E = -J \sum_{i=1}^{N-1} \sigma_i \sigma_{i+1}. \quad (2.3.1.3-1)$$

设 $K = J/k_B T$, 系统的配分函数为

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N=\pm 1} e^{K(\sigma_1\sigma_2+\sigma_2\sigma_3+\cdots+\sigma_{N-1}\sigma_N)} \\ &= 2 \sum_{S_1=\pm 1} \sum_{S_2=\pm 1} \cdots \sum_{S_{N-1}=\pm 1} e^{K(S_1+S_2+\cdots+S_{N-1})}. \end{aligned} \quad (2.3.1.3-2)$$

其中的新变量为

$$S_i = \sigma_i \sigma_{i+1} = \pm 1 \quad (i=1, 2, \cdots, N-1). \quad (2.3.1.3-3)$$

(2.3.1.3-2) 式中的因子 2 是因为 $\sigma_i \sigma_{i+1}$ 的取值有 4 种情形, 但 S_i 只有两种。故得,

$$Z = 2 \sum_{S_1=\pm 1} e^{KS_1} \sum_{S_2=\pm 1} e^{KS_2} \cdots \sum_{S_{N-1}=\pm 1} e^{KS_{N-1}} = 2(2 \cosh K)^{N-1}. \quad (2.3.1.3-4)$$

每个自旋的自由能 $F = -kT \ln(2 \cosh K)$, 它是温度的解析函数, 除了 $T=0$ 或 ∞ 外 F 和其温度的高阶导数没有其它奇点, 因此不存在相变。

$H \neq 0$ 的一般情况下的解可以采用环形周期性边界条件, 即 $\sigma_{N+1} = \sigma_1$, 这时系统的 Hamilton 量为

$$E = -J \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} - \mu_B H \sum_{i=1}^N \sigma_i, \quad (2.3.1.3-5)$$

设 $I = \mu_B H/k_B T$, 配分函数写成

$$Z = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp \left\{ \sum_{i=1}^N (K \sigma_i \sigma_{i+1} + I \sigma_i) \right\}. \quad (2.3.1.3-6)$$

如果将自旋取值写成矩阵的形式, $\sigma = +1 \rightarrow |1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, $\sigma = -1 \rightarrow |-1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$, 或

$\langle 1| = (1 \ 0)$, $\langle -1| = (0 \ 1)$, 并定义一个 2×2 的矩阵:

$$P = \begin{pmatrix} e^{K+I} & e^{-K+I} \\ e^{-K-I} & e^{K-I} \end{pmatrix}, \quad (2.3.1.3-7)$$

配分函数可表示为

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \langle \sigma_1 | P | \sigma_2 \rangle \langle \sigma_2 | P | \sigma_3 \rangle \cdots \langle \sigma_N | P | \sigma_1 \rangle \\ &= \sum_{\sigma_1=\pm 1} \langle \sigma_1 | P^N | \sigma_1 \rangle = \text{Tr} P^N = \lambda_+^N + \lambda_-^N \end{aligned}, \quad (2.3.1.3-8)$$

其中 Tr 为求迹, λ 是 f 的本征值。由本征值方程

$$\begin{vmatrix} e^{K+I} - \lambda & e^{-K+I} \\ e^{-K-I} & e^{K-I} - \lambda \end{vmatrix} = 0, \quad (2.3.1.3-9)$$

得

$$\lambda_{\pm} = e^K \cosh I \pm \sqrt{e^{2K} \sinh^2 I + e^{-2K}}. \quad (2.3.1.3-10)$$

当 $H=0$ 时, $\lambda_+ = 2 \cosh K$, $\lambda_- = 2 \sinh K$ 。又当 $K \gg 1$ (低温下) 时, $\lambda_+ \approx \lambda_-$, 自由能为 $F \approx -kT \ln(2 \cosh K)$, 与自由边界条件下的结果一致。 $H \neq 0$ 时, 可得到自由能

$$F \approx \ln \left\{ e^K \cosh I + \sqrt{e^{2K} \sinh^2 I + e^{-2K}} \right\}. \quad (2.3.1.3-11)$$

它仍是温度的解析函数, 也没有相变。设 M_{∞} 为 $T=0$ 时的磁化强度, 可得

$$\frac{M}{M_{\infty}} = \frac{\sinh I}{\sqrt{\sinh^2 I + e^{-4K}}}. \quad (2.3.1.3-12)$$

当去掉外磁场时, $H=0$, $M/M_{\infty}=0$, 即除了 $T=0$ 点外无自发磁化, 没有有序化相变。

2.3.1.4 Weiss 平均场理论

我们还可以用一种简单近似的方法得到 d 维 Ising 格子点阵的热力学性质, 该平均场理论是 P. Weiss 在 1907 年提出的。利用该理论的结果, 我们将引进和阐述磁相变的一些定性的特征, 而定量上准确的结果应该由严格解、数值计算和重整化群方法求得。我们将系统的 Hamilton 量 (2.3.1.1-2) 式近似写成,

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N zJ \langle \sigma \rangle \sigma_i - \mu_B H \sum_{i=1}^N \sigma_i = -\sum_{i=1}^N \varepsilon(J, H) \sigma_i \quad (2.3.1.4-1)$$

式中的 z 是配位数 (近邻自旋数), $1/2$ 因子是为了保证每对自旋只计数一次, 量 $zJ \langle \sigma \rangle \sigma_i$ 是第 i 个格点和其近邻的平均相互作用能, 其中 $\varepsilon = zJ \langle \sigma \rangle / 2 + \mu_B H$, 并假定其近邻的自旋均为 $\langle \sigma \rangle$ 。因为我们需要从配分函数中求得 $\langle \sigma \rangle$, 但配分函数

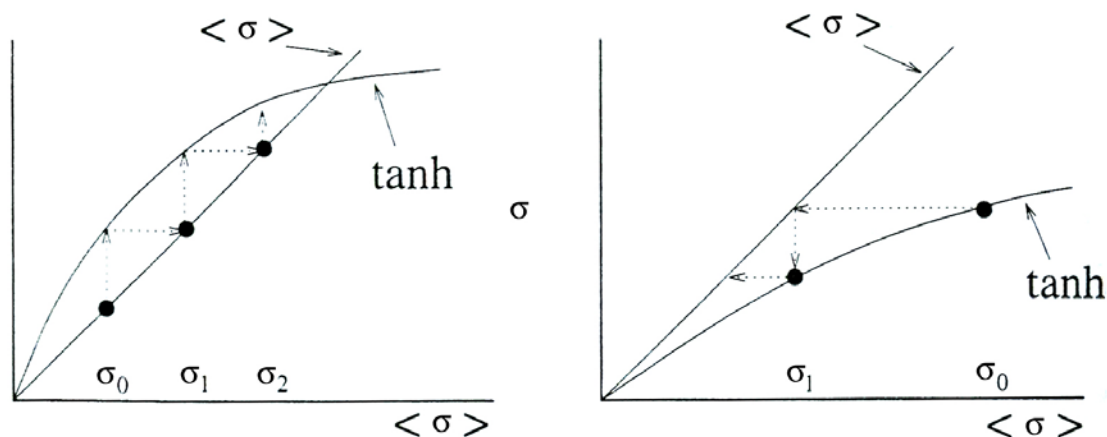


图2.3.1.4-1 迭代法求解平均场方程(2.3.1.4-6)式, 左图和右图分别对应于 $T < T_c$ 以及 $T > T_c$ 的情形。

中又包含了该因子, 因此 $\langle \sigma \rangle$ 将用一种自洽的方法得到。

在此近似下, 配分函数、自由能和磁化强度分别等于

$$Z = \left(\sum_{\sigma=\pm 1} e^{\varepsilon\sigma/k_B T} \right)^N = [2 \cosh(\varepsilon/k_B T)]^N, \quad (2.3.1.4-2)$$

$$F = -k_B T \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z = -k_B T \ln [2 \cosh(\varepsilon/k_B T)], \quad (2.3.1.4-3)$$

$$M = k_B T \frac{\partial}{\partial H} \ln Z = N \mu_B \tanh(\varepsilon/k_B T). \quad (2.3.1.4-4)$$

因此得到平均自旋值,

$$\langle \sigma \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{M}{N \mu_B} = \tanh(\varepsilon/k_B T) = \tanh \left[\frac{zJ \langle \sigma \rangle / 2 + \mu_B H}{k_B T} \right]. \quad (2.3.1.4-5)$$

右边括号中, 第一项表示一个自旋由于周围的分子场作用产生的磁化, 第二项是由真正的外磁场作用形成的磁化。

在 $H = 0$ 时, 上式成为

$$\langle \sigma \rangle = \tanh \left[\frac{zJ \langle \sigma \rangle}{2k_B T} \right], \quad (2.3.1.4-6)$$

上式中不能直接解出 $\langle \sigma \rangle$, 因此可用数值迭代法求解。将方程两边分别设成一个函数, $f_1 = \langle \sigma \rangle$, $f_2 = \tanh(a \langle \sigma \rangle)$, 其解是两个曲线相交之处, $f_1 = f_2$ 。

$\langle \sigma \rangle = 0$ 是一个解, 对应于顺磁相, 即没有自发磁化。当 $a > 1$ 时(即低温条件下), 两条曲线有另外两个对称的交叉点, $\langle \sigma \rangle = \pm \sigma_0(T)$, 设一个初解值 $\langle \sigma \rangle$ 代入(2.3.1.4-6)式右边, 将左边得到的 $\langle \sigma \rangle$ 再代入右边, 如此反复, 可得收敛的解(图2.3.1.4-1)。该非零的 $\langle \sigma \rangle$ 解对应于铁磁相, 因为这是在没有外磁场条件下出现的磁化强度。随着温度升高, a 值减小, 平均自旋值减小, 表明系统的无序化增加(这也是我们将平均磁化强度或平均自旋看成是序参数的原因), 由于这时

两条曲线在 $\langle \sigma \rangle = 0$ 处有接近相同的斜率，迭代解法收敛是很慢的。这时，可设 $f = f_1 - f_2$ ，用 Newton 法求方程 $f = 0$ 的根。直到 $a \leq 1$ 时， $\sigma_0 = 0$ ，表明铁磁相转变为顺磁相，相变点即为 $a = 1$ 。图 2.3.1.4-2 显示 $\langle \sigma \rangle$ 随温度的变化关系。

因此，平均场理论给出的相变温度值是

$$T_c = zJ/2k_B, \quad (2.3.1.4-7)$$

并且该理论预言任意 d 维 Ising 格子都有相变，这一点与一维的严格解的结果是不相符的，现在已知，平均场理论成立的边缘维数是 $d^* = 4$ 。

比较图 2.3.1.4-2 和图 1.6.2.3-1 可见，自旋系统的序参数 $\langle \sigma \rangle$ 和逾渗系统的序参数 P_∞ 在相变

点有相同的行为，即斜率 $dM/dT \rightarrow \infty$ 。因此，这里的磁化强度起着相变序参数的作用，我们可以推得与 (1.6.2.3-1) 式中类似的临界指数 β 。

在临界值 $x = 0$ 附近作函数展开， $\tanh(x) \approx x - x^3/3$ ，得

$$\langle \sigma \rangle = \frac{zJ \langle \sigma \rangle}{2k_B T} - \frac{1}{3} \left[\frac{zJ \langle \sigma \rangle}{2k_B T} \right]^3 = \frac{T_c}{T} \langle \sigma \rangle - \frac{1}{3} \left[\frac{T_c}{T} \langle \sigma \rangle \right]^3. \quad (2.3.1.4-8)$$

铁磁相的解是，

$$\langle \sigma \rangle = \sqrt{3 \frac{T_c^2}{T^3} (T_c - T)} \sim (T_c - T)^\beta, \quad (2.3.1.4-9)$$

这就是表 1.6.2.5-1 中给出的在 $d \geq 4$ 时有有效的平均场临界值 $\beta = 1/2$ 。

现在求磁化率及相应的临界指数 γ ，

$$\frac{\partial M}{\partial H} = N \mu_B \frac{\partial \langle \sigma \rangle}{\partial H} = N \mu_B \operatorname{sech}^2(\varepsilon/k_B T) \frac{1}{k_B T} \left(\frac{zJ}{2} \frac{\partial \langle \sigma \rangle}{\partial H} + \mu_B \right), \quad (2.3.1.4-10)$$

可解得，

$$\frac{\partial \langle \sigma \rangle}{\partial H} = \frac{\mu_B/k_B T}{\cosh^2(\varepsilon/k_B T) - zJ/2k_B T}. \quad (2.3.1.4-11)$$

$H \rightarrow 0$ 极限下的磁化率为，

$$\chi = \frac{2N \mu_B^2}{zJ} \frac{T_c/T}{\cosh^2(\langle \sigma \rangle T_c/T) - T_c/T}, \quad (2.3.1.4-12)$$

在临界值 $x = 0$ 附近， $\cosh(x) \approx 1$ ，上式在 $T = T_c$ 附近 ($\langle \sigma \rangle \approx 0$) 的渐近式为

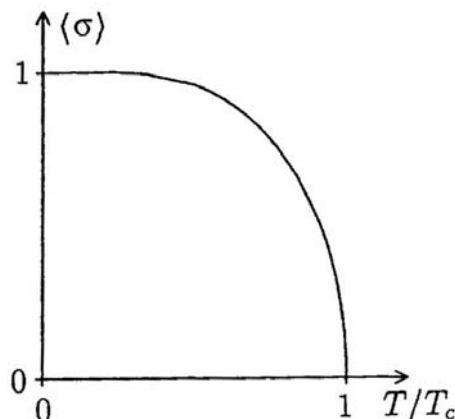


图 2.3.1.4-2 序参数随约化温度的变化。

$$\chi = \frac{2N\mu_B^2}{zJ} \frac{T}{T-T_c} \sim (T-T_c)^{-\gamma}, \quad (2.3.1.4-13)$$

即 $\gamma=1$ 。(χ 是负的? 如何用绝对值 $|T-T_c|$ 表示?) 磁化率在 T_c 处发散行为对应于逾渗集团在阈值处集团的平均大小突然增长, 即在低于相变点的温度附近, 只需略为加一点磁场就可迫使大量的无规取向的自旋沿磁场方向排列, 形成铁磁性。而对 $T \gg T_c$, 温度驱动的无序远远胜于磁场下的有序, χ 值的有限性说明磁场排列自旋的能力有限, 这是顺磁行为。对 $T \ll T_c$, 已经是铁磁相, 绝大多数自旋是按同一方向排列的(对应于逾渗集团中绝大多数格点是属于无穷大集团的), 能够让磁场使其转向的其它反向自旋的数目是有限的, 结果是 χ 值也是有限的。

定义相隔一定距离 r 的自旋之间的关联函数,

$$G(r) = \langle \sigma(r)\sigma(0) \rangle - \langle \sigma(r) \rangle \langle \sigma(0) \rangle, \quad (2.3.1.4-14)$$

从其渐近表达式, $G(r) \propto r^{-(d-2)} f(r/\xi)$, 可以得到关联长度 ξ 。在 $T=T_c$ 处, 关联长度是发散的, 趋于无穷大, 与相变联系的其它物理现象如临界乳光、起伏增强、磁化率发散等在本质上都是关联长度发散的结果。

2.3.1.5 二维 Onsager 解

二维的 Onsager 准确计算配分函数时需要考虑到格子点阵的对称性, 这里我们只给出无限正方点阵上的结果。比热等于

$$C = \frac{4}{\pi} k_B K^2 \coth^2(2K) \left\{ \mathbb{K}(\kappa) - \mathbb{E}(\kappa) - \operatorname{sech}^2(2K) \left[\frac{\pi}{2} + (2 \tanh(2K) - 1) \mathbb{K}(\kappa) \right] \right\} \quad (2.3.1.5-1)$$

式中的 $\mathbb{K}(\kappa)$ 和 $\mathbb{E}(\kappa)$ 分别为第一类和第二类椭圆积分

$$\mathbb{K}(\kappa) = \int_0^{\pi/2} (1 - \kappa^2 \sin^2 \theta)^{-1/2} d\theta, \quad \mathbb{E}(\kappa) = \int_0^{\pi/2} (1 - \kappa^2 \sin^2 \theta)^{1/2} d\theta. \quad (2.3.1.5-2)$$

$\mathbb{K}(\kappa)$ 在 $\kappa=1$ 处是发散的, 因此相变点是

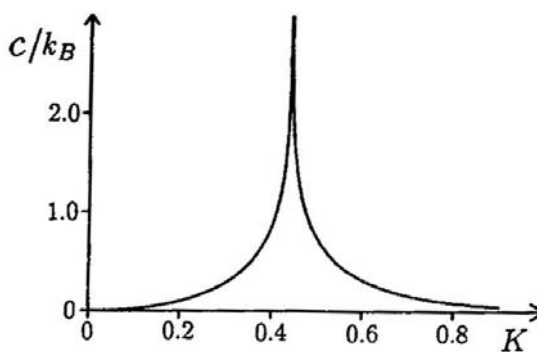
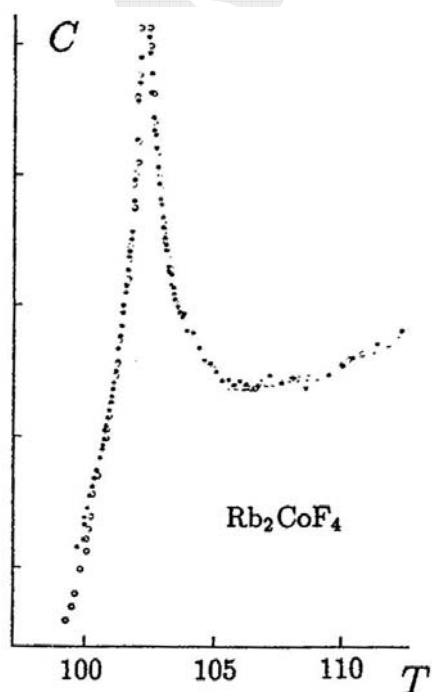


图2.3.1.5-1 比热随温度的变化。左图是实验测量值。右图是2维 Ising 点阵的严格解, 相变点在 $K_c = 1/2.269 = 0.4407$ 。

$$\kappa_c = 2 \frac{\sinh(2K_c)}{\cosh^2(2K_c)} = 1. \quad (2.3.1.5-2)$$

由此得正方格子的临界温度值 (以 J/k_B 为单位) 为 $T_c = 2/\ln(1+\sqrt{2}) \approx 2.269$, 而平均场下 (2.3.1.4-7) 式的结果为 $T_c = 2$ ($z=4$)。对于三角格子, 已知严格解为 $T_c = 3.641$, 平均场值为 $T_c = 3$ ($z=6$)。

图 2.3.1.5-1 显示临界点处的比热变化, 它是对数发散的, $C \sim \ln|T-T_c|$ 。同时图中给出了二维 Ising 型反铁磁材料 Rb_2CoF_4 中的实验测量结果, 由于 CoF_4 形成强耦合的反铁磁面, 这些面被其它弱耦合的原子面相隔离, 因此这种材料体系是二维的。

2.3.1.6 一维模拟: 热平衡

每一个自旋构型对应于一个量子态矢, $|\alpha\rangle = |\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N\rangle$ (设格子上有 N 个自旋), 则系统可能的自旋构型为 2^N 个, 即使是少量的粒子, 构型的数目也是巨大的, 在无严格解的情况下 (如 3 维 Ising 模型或其它修正模型), 我们需要采用借助计算机模拟方法。但是, 对大的 N , 即使是使用计算机也不可能穷尽所有构型, 哪怕计算程序本身并不复杂, 况且还要考虑到大量求和时的舍入误差可能增加。因此用 Monte Carlo 方法进行重要抽样是最好的计算手法。

尽管一维情况下不存在相变, 但计算机模拟结果仍然可以说明一个自旋系统是如何达到热平衡状态的。这里我们使用 Metropolis 重要抽样法。首先取一个冻结的自旋系统构型, 如所有自旋取向相同以使能量最低的构型 ($J > 0$)。对于不同自旋取向的构型 α , 它出现的几率正比于 $\exp(-E_\alpha/k_B T)$ 。该 Boltzmann 因子表示, 当有两个构型 (新的和老的) 时, 它们出现的相对几率或几率比为 $r = \exp(-\Delta E/k_B T)$ 。换句话说, 将一个老构型改变成另外一个新构型时, 新构型被认可的几率正比于 r , 式中的 ΔE 是新老构型的能量差。如果新构型的能量较低, $\Delta E < 0$, 相对几率大于 1, 按照 Metropolis 抽样法之第一步, 我们接受该新构型。如果新构型的能量较高, $\Delta E > 0$, $r < 1$, 这时并不立即扔掉该构型, 只是它的接收概率为 r : 产生一个随机数 R , 如果 $R < r$ 就接受; 否则的话, 保持原老的构型不变。显然, 温度越高, 认可高能新构型的可能性也就越大。

在统计力学的细致平衡原理中, 没有唯一决定跃迁几率, 因此采用 Metropolis 抽样法时还可以其它适当归一化的几率

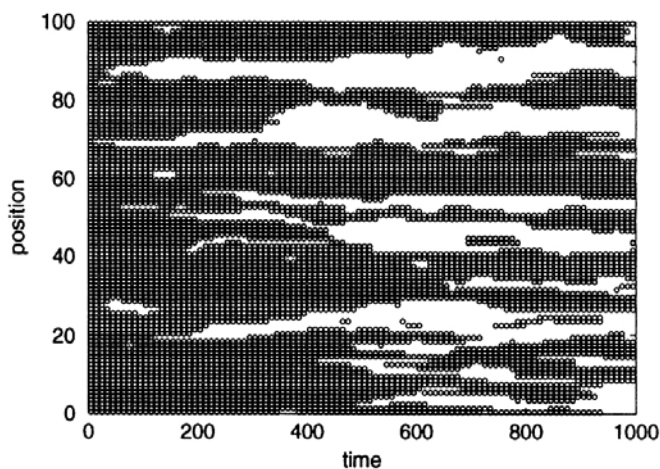


图 2.3.1.6-1 1 维 Ising 链的模拟, 初始时自旋全部向上(黑圈), 系统热化后开始出现磁畴。

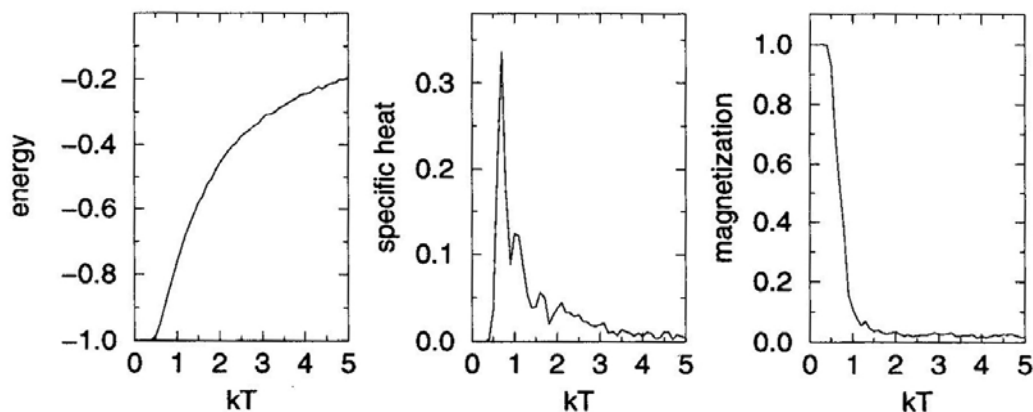


图2.3.1.6-2 对1维 Ising 链的模拟计算出的总能、比热和磁化强度随温度的变化关系。

分布, 如用 $r = (1 + \exp(\Delta E/k_B T))^{-1}$, 这不会改变平衡态结果, 但可以加速高温下的收敛速度。

改变构型时可以一次只反转一个自旋取向, 也可反转若干个, 反转时自旋可以是随机选取的, 也可以是逐个选取的。如此反复进行的自旋构型的变更过程, 相当于将冻结的最低能量构型态放在温度为 T 的环境中进行缓慢加热, 从而得到系统趋于平衡态的时间变化过程。图2.3.1.6-1显示了有限温度下的这个热化过程, 到达平衡态后, 宏观上没有自发磁化, 即 $\langle \sigma \rangle = 0$, 平均是对热平衡态下的各个构型进行的平均。但在每个构型之间有涨落, 即单个构型的磁化强度可能不为零, 某个构型中可能自旋向上的个数更多, 而另一个构型中向下的为多, 这个涨落实际上就表示了热平衡的动态性, 统计力学的系综平均就是指在宏观时间内对大量可能出现的不同构型的平均。温度越高, 涨落越大。

计算模拟时, 初始构型的选择依赖于温度。显然, 高温下可以选择完全随机无序的初始构型, 而在低温下, 选择完全有序的铁磁或反铁磁构型。在计算平均值时, 显然我们要扔掉初始热化阶段的若干构型。特别要注意, 由于每个构型 α 已经是由几率 p_α 通过重要抽样法产生的, (2.3.1.2-4) - (2.3.1.2-5) 式中平均时的权重因子 p_α 不再出现在系综平均中,

$$U = \sum_{\alpha} p_{\alpha} E_{\alpha} \rightarrow N_E^{-1} \sum_{m=1}^{N_E} E_m \quad (2.3.1.6-1)$$

$$M = N \mu_B \sum_{\alpha} p_{\alpha} \left(\sum_{i=1}^N \sigma_i \right) \rightarrow N_E^{-1} \sum_{m=1}^{N_E} \left(N \mu_B \sum_{i=1}^N \sigma_i \right),$$

上式中的下标 m 表示是按 Metropolis 重要抽样法产生的构型, N_E 是选择进行平均的总构型数。对其它物理量也用类似的平均, 最后可以求得比热和磁化率。图 2.3.1.6-2 显示其计算结果, 磁化强度在 $T \neq 0$ 时迅速下降为零。

2.3.1.7 二维模拟: 二级相变

在二维格子点阵中, 设第 (i, j) 个格子上的自旋 $\sigma_{i,j}$ 发生反转, 则能量变化为

$$\Delta E = 2\sigma_{i,j} \left\{ J(\sigma_{i-1,j} + \sigma_{i+1,j} + \sigma_{i,j-1} + \sigma_{i,j+1}) + \mu_B H \right\}, \quad (2.3.1.7-1)$$

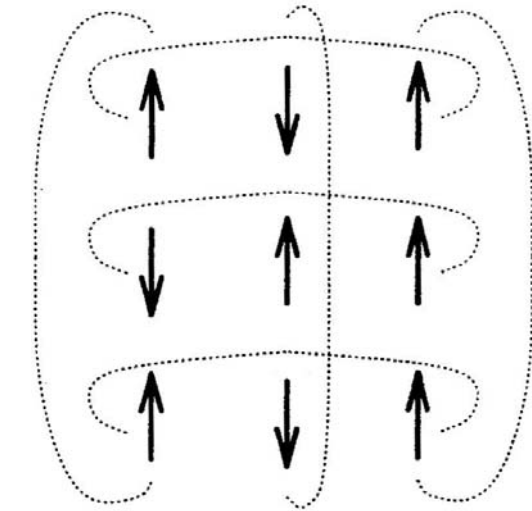
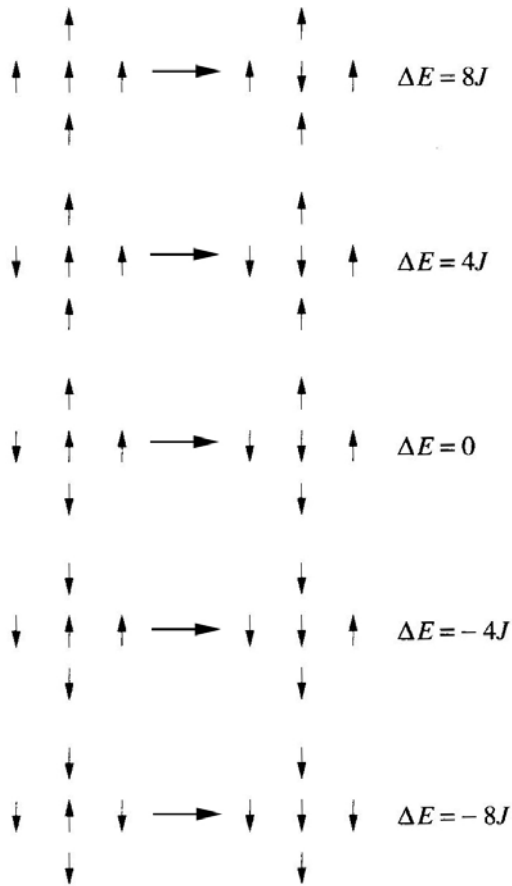


图2.3.1.7-2 周期性边界条件下的 Ising 模型。由虚线联接的两端的自旋被看成是有相互作用的近邻自旋对。

图2.3.1.7-1 2维正方点阵上 Ising 自旋反转可能形成的5种能量变化。

上式中的因子2表示由得1分到失1分的差。在正方格子上，每反转一个自旋， ΔE 或 r 的可能取值数目为5，即与4个相邻格点上的自旋相对取向分别为0， ± 4 ， ± 8 （图2.3.1.7-1）。考虑到每个自旋取值有两个，因此可将 ΔE 所有可能的10个值放在一个数组中。每次改变构型时，只要从此数组中调出相应的值，而不必将系统总能量重新计算一遍以求差值。以下的讨论和计算结果是对 $H = 0$ 的情形。

在点阵的边界，近邻格点数不为4，在角上时近邻数为2，因此边界上的自旋使近邻自旋取向与之相同的趋势较小，真实物理系统中边界上的粒子数目远远小于系统内部的粒子数目。为了减小这种有限尺度效应，我们对格子点阵设以周期性边界条件，对于 $N \times N$ 格子点阵，即（图2.3.1.7-2）

$$\begin{aligned} \sigma_{i-1,j} &= \sigma_{N,j} \text{ for } i=1; & \sigma_{i+1,j} &= \sigma_{1,j} \text{ for } i=N \\ \sigma_{i,j-1} &= \sigma_{i,N} \text{ for } j=1; & \sigma_{i,j+1} &= \sigma_{i,1} \text{ for } j=N \end{aligned} \tag{2.3.1.7-2}$$

或者在 $N \times N$ 点阵上方加上一行，自旋取值为最后一行，在左方加上一列，自旋取值为最后一列。

图2.3.1.7-3是由模拟直接得到的自旋构型的图像。在临界点附近两畴域（自旋分别向上的区域和向下的区域）共存。图2.3.1.7-4显示不同温度下磁化强度随热化时间的变化，这里的时间代表构型的变更次数，其单位是将点阵上所有 $N \times N$ 个格子扫过一遍的构型变更次数（改变构型时是逐个按格子进行的），因此在单位时间里每个格子都有机会反转一次。初始点阵是完全铁磁的。在低温

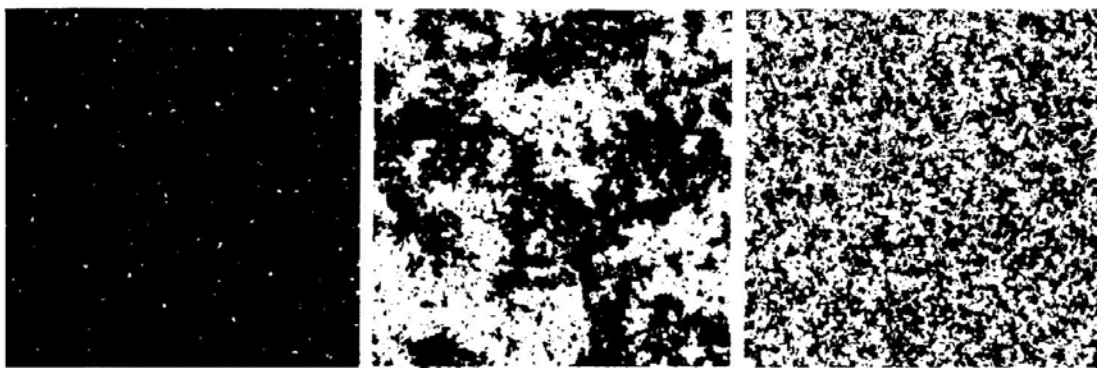


图2.3.1.7-3 模拟计算出的2维 Ising 点阵上的自旋构型: $T \ll T_c$ (左)、 $T \approx T_c$ (中)、 $T \gg T_c$ (右)。

($T = 1.5$)下,磁化强度虽然有涨落,但基本上是铁磁的。随着温度升高至 $T = 2$,涨落开始增强,平均磁化强度减小,Boltzmann因子使约10%的自旋反向。这个系统仍然是铁磁的,不过有序度下降了。当温度升至接近于相变点($T_c \approx 2.269$)的 $T = 2.25$ 时,涨落增强到 ± 0.8 ,而且有时系统的磁化强度方向会完全调向,整体的平均磁化强度已经很小。在温度远远高于相变点的 $T = 4$ 时,系统已经完全处于无序状态,磁化强度在零值附近进行涨落,平均值也为零,对应于顺磁相。

由上面的不同温度下的模拟,可以计算磁化强度和其它物理量随温度的变化,其结果由图2.3.1.7-5所示。图中的统计误差可以通过增加模拟时间加以改进。比较图2.3.1.7-5中的磁化强度曲线和图2.3.1.4-2可以发现,模拟计算出的 $M \rightarrow 0$ 下降曲线要较平均场理论中的陡。由于 $M \sim (T_c - T)^\beta$,平均场理论中的临界指数 $\beta = 1/2$,严格解则为 $\beta = 1/8$ (表1.6.2.5-1),而从Monte Carlo模拟中可以得到与严格解非常接近的 β 值。数值计算时,可以尝试不同的 β 值,直到在 T_c 附近使 $M^{1/\beta}$ 与 T 成线性关系,这样可以避免同时确定 T_c 值的困难。

临界指数的确定还可以用有限尺度标度法,由 $\xi \sim L \sim |T - T_c|^{-\nu}$ 得,

$$\begin{aligned} M &\sim (T_c - T)^\beta \rightarrow L^{-\beta/\nu} \\ C &\sim |T - T_c|^{-\alpha} \rightarrow L^{\alpha/\nu} \\ \chi &\sim |T - T_c|^{-\gamma} \rightarrow L^{\gamma/\nu} \end{aligned} \quad (2.3.1.7-3)$$

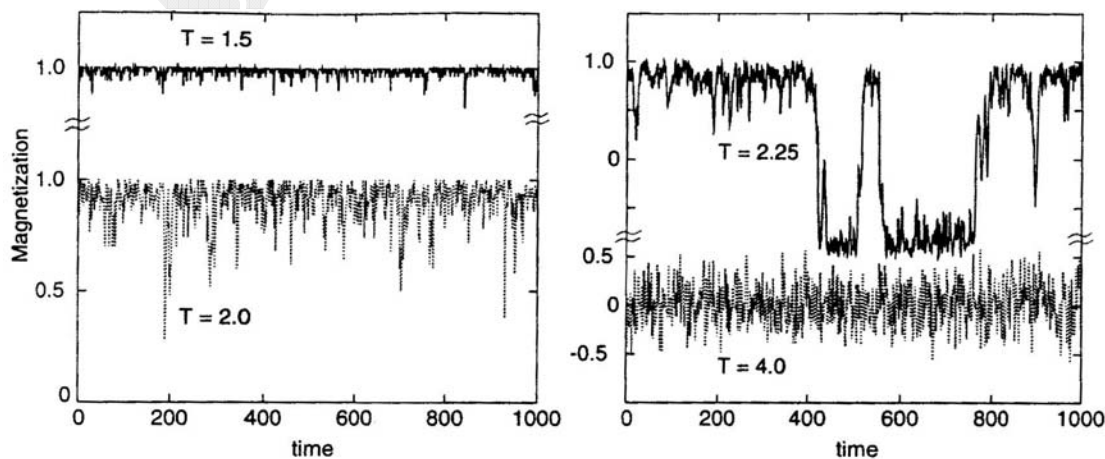
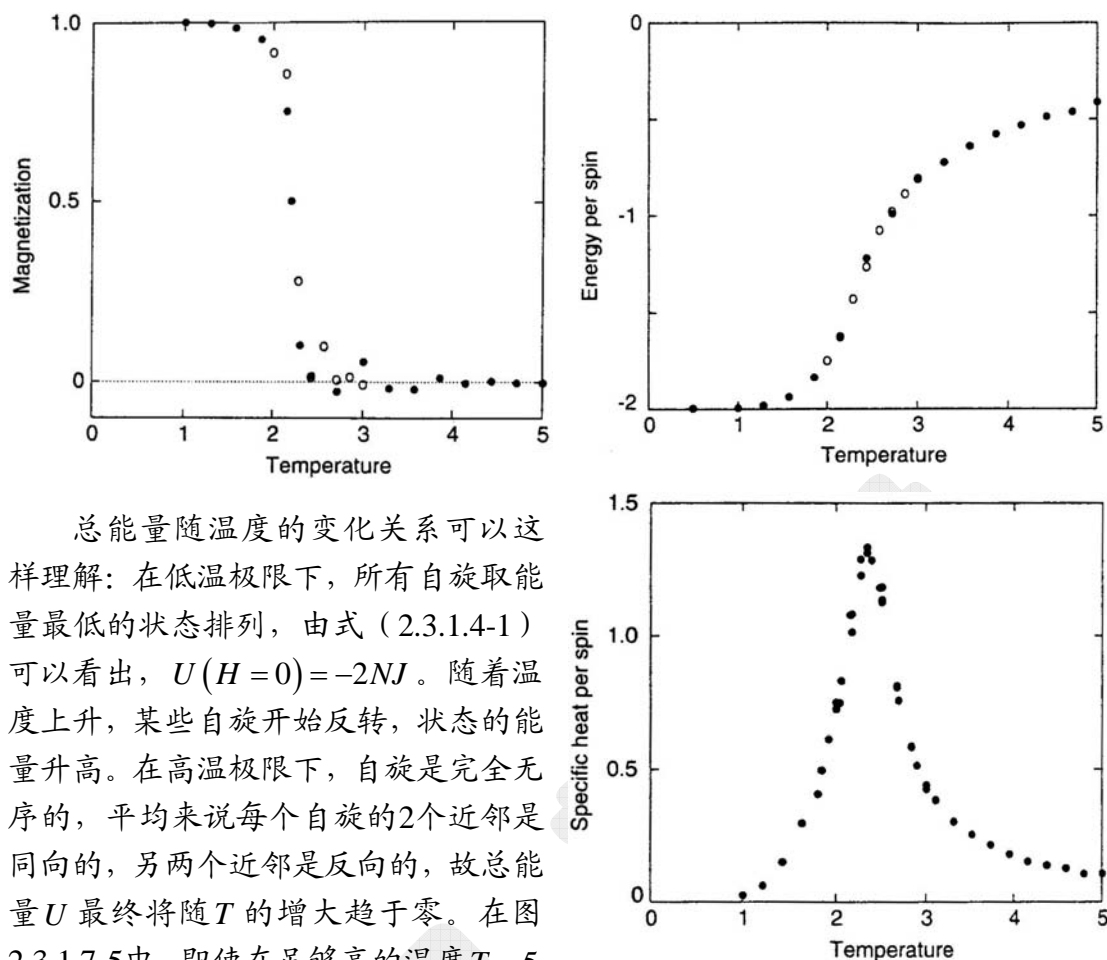


图2.3.1.7-4 几个不同温度下,2维 10×10 正方 Ising 点阵上的磁化强度随时间变化的计算结果。



总能量随温度的变化关系可以这样理解：在低温极限下，所有自旋取能量最低的状态排列，由式 (2.3.1.4-1) 可以看出， $U(H=0)=-2NJ$ 。随着温度上升，某些自旋开始反转，状态的能量升高。在高温极限下，自旋是完全无序的，平均来说每个自旋的2个近邻是同向的，另两个近邻是反向的，故总能量 U 最终将随 T 的增大趋于零。在图 2.3.1.7-5 中，即使在足够高的温度 $T=5$

时， U 仍然显著不为0。这说明，这时近邻之间还不是完全无序的，仍然有一定程度上的关联，尽管点阵系统的平均自旋为0。特别是在 T_c 处，由式 (2.3.1.4-14) 可以得到发散的关联长度 ξ 和相应的临界指数 ν 值。 $\xi \rightarrow \infty$ 意味着每个自旋都对所有其他自旋状态特别灵敏，因此热扰动造成的涨落也特别大，稍微加一点外磁场就可以让无规的自旋找到一个排列的参照方向，从而极大地改变体系的磁化强度（即 $\chi \rightarrow \infty$ ）。

由总能图上还可以看出， T_c 是它的一个拐点，即 $C = \partial U / \partial T \rightarrow \infty$ ，比热的奇异性可用另外一个指数描述， $C \sim (T_c - T)^{-\alpha}$ 。与图 2.3.1.5-1 相比较，图 2.3.1.7-5 中的比热曲线在 T_c 处的值仍是有限的，这是因为实际模拟的格子体系是有限大小的。严格说来，只有对无限大的体系，才可能出现相变点处的无穷发散。如果增加模拟格子的尺度的话，可以发现比热的尖峰值会上升。

总结起来，平均场理论给出了定性上合理的物理图象，严格解给出定量上准确的临界指数值，模拟方法给出更为直观的物理图象和定量上近似准确的数值。

相变按照热力学分类 (Ehrenfest 分类)，分为一级相变、连续相变（或高级相变：二级、三级等）。相变时，自由能和自由焓是连续的。对于一级相变，自由能对温度或其它物理量的一阶导数是不连续的。自由能的一阶导数就是序参数，因此一级相变时序参数不连续变化。如冰—水—水蒸汽的相变、金属的凝固

图 2.3.1.7-5 模拟计算得到的 2 维 10×10 正方 Ising 点阵上随温度变化的：磁化强度(左上)、能量(右上)、比热(右下)。

和熔化都是一级相变的一个例子，因为这时作为序参数的密度有个突变。连续相变时，自由能的高阶导数是不连续的。即序参数仍是连续的，但其导数是不连续的。超导相变、磁性相变、铁电相变、超流相变、合金的有序—无序相变都是二级相变。量子统计的 Bose-Einstein 凝结对为三级相变。这里的零磁场下由于温度导致的磁相变是个二级相变的例子，序参数即磁化强度 M 或平均自旋 $\langle \sigma \rangle$ ，在相变点它本身是连续的，但对温度的导数是不连续的（图 2.3.1.7-5）。实际上，由于自由能的高阶导数不连续的情况极少，因此将高阶导数发散看成是高级相变，如比热 $C = \partial U / \partial T \rightarrow \infty$ 或磁化率 $\chi = \partial M / \partial H \rightarrow \infty$ 时即为二级相变。

2.3.1.8 二维模拟：一级相变

上面讨论的零磁场下的相变时，磁化强度 M 是连续变化的，即为二级相变。有限磁场下的相变是一级相变，这时的的问题包含两个独立变量，即温度 T 和磁场 H ，因此相图是二维的。上述的 Monte Carlo 模拟方法仍然适用，只不过能量项应是含有磁场的（2.3.1.1-2）和（2.3.1.7-1）式。现在首先考察固定温度下磁化强度随磁场的变化（图 2.3.1.8-1）。

在低温（ $T=1.0$ ）下，无磁场时就有自发磁化且磁化强度值最大，因此磁场的作用只是在空间中设定磁化方向的优先取向。当 $H < 0$ 即磁场是沿 $-z$ 轴方向时，磁化强度也是沿着这个方向，当 $|H|$ 值逐渐减小，磁化强度值基本上不变。

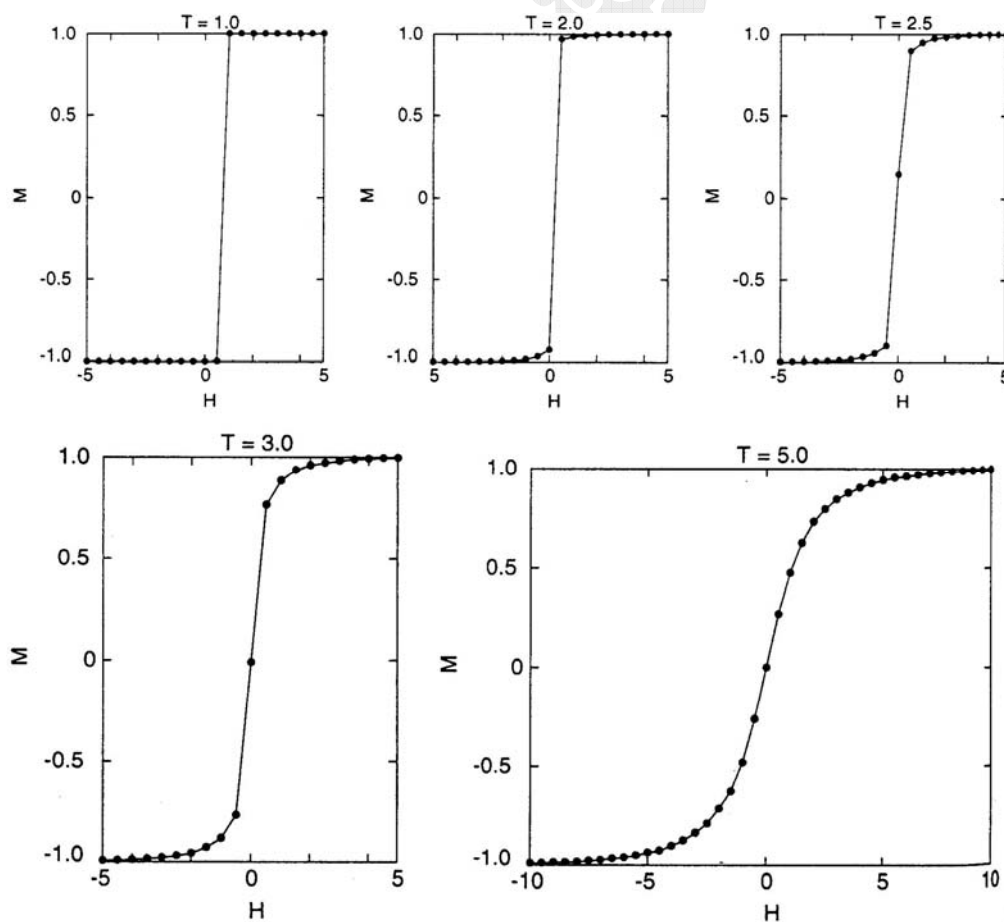


图 2.3.1.8-1 几个不同温度下，2 维 10×10 正方 Ising 点阵上的磁化强度随磁场变化的计算结果。

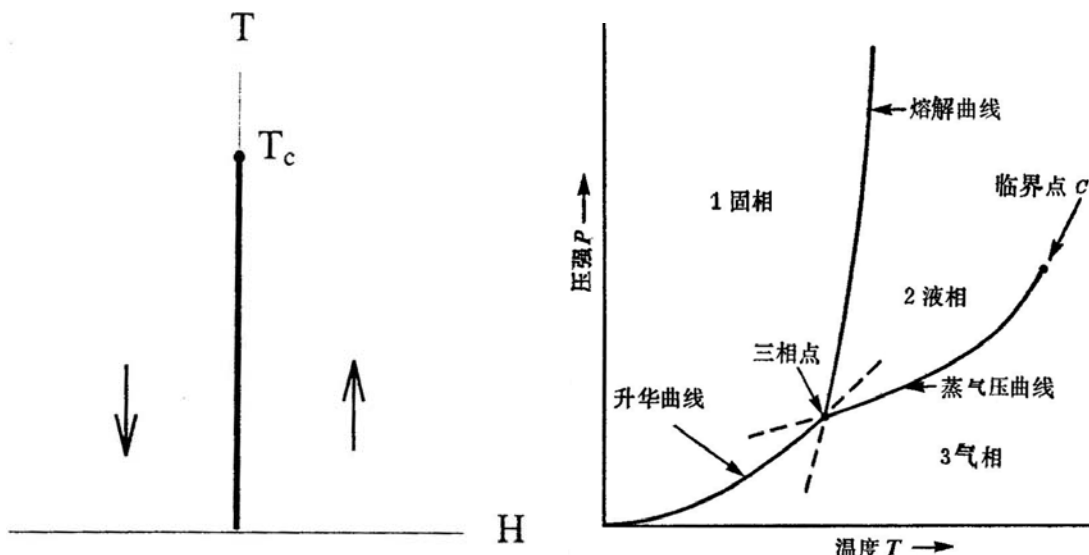


图2.3.1.8-2 铁磁体的 $H-T$ 相图, 沿温度轴的粗线是一级相变线, 终止于临界点 T_c (二级相变点)。图2.3.1.8-3 水的 $P-T$ 相图。实线为一级相变线, 虚线为亚稳态相。

只是在磁场转变为正值即沿 $+z$ 轴方向时, 磁化强度突然转向。因此, 磁化强度是不连续变化的, 为一级相变。注意到在 $H=0$ 时, M 和 $-M$ 两个状态是等几率的, 但稍加一点外磁场就可使状态取完全不同的几率。在 $T_c \approx 2.269$ 之下, 都有这种随磁场的的不连续变化。

但在 T_c 之上, 由于自发磁化消失, 因此当磁场在零值附近变化时磁化强度没有不连续变化行为。 M 由 $H < 0$ 的负磁化方向变为 $H=0$ 时的零值, 再连续变为 $H > 0$ 时的正值方向。 T_c 之下的磁化强度的跳跃是自发磁化强度的两倍, 而且在 T_c 处自发磁化强度消失, 因此随磁场变化的一级相变与随温度变化的二级相变之间有紧密的关系, 它可以用 $H-T$ 平面上的相图 (图2.3.1.8-2) 表示。

低温下系统有两个相, 即 $\pm M$ 。在温度轴的 T_c 点之下, 可以通过改变磁场进而而不连续地由一个相转变为另一个相。反映在相图上, 有一条一级相变线位于温度轴上, 终止于临界点。在临界温度处, 没有自发磁化, 因此两相的区别消失。等于和高于 T_c 处, 可以跨过温度轴而连续地改变 M 。一级相变终止于临界点是一级相变的普遍特征。如在冰-水-水蒸汽的相变中 (用压力 P 代替磁场 H , 用密度 ρ 代替磁化强度 M), 其 $P-T$ 相图为图2.3.1.8-3。液体-气体的相变是一级相变, 这时物质的密度有不连续的变化。随着压力增大, 这种不连续性减小, 直到临界点 (374.15°C) 时不连续性消失 (图2.3.1.8-3)。和自旋体系一样, 在临界点也存在各种奇异性, 而且描述这种奇异性的临界指数也是和自旋系统相同的。这样的普适行为说明, 临界现象的基本特征超越了具体的系统模型。同样, 对于液体-气体系统, 既可以在低温下改变压力穿过一级相变线, 也可以在高温下绕过临界点而不发生一级相变。

进一步来说, 对于固液相变来说, 是否存在这样一个临界点? 实验上并没有发现, 这可以从理论上进行理解: 液体中的原子排列是无规的, 从而是各向同性的, 它没有固定的形状。而晶体中的原子是按几何规则有序排列的, 具有几何对

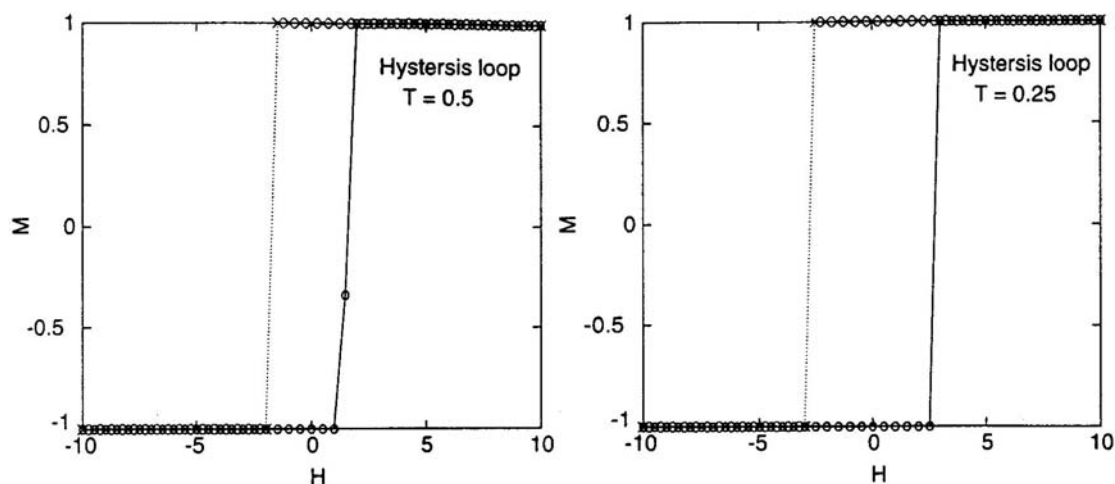


图2.3.1.8-4 温度在临界点之下时, 2维 10×10 正方 Ising 点阵上的磁滞回线。实线是当磁场由负值开始增加时的曲线, 虚线是当磁场由正值开始减小时的曲线。

称性, 并保持一定的外形。一个系统或者具有一定的几何对称性, 或者是没有, 不可能由一种状态连续地过渡到另一种状态。如在铁磁—顺磁转变中那样, 对于连续相变来说, 在趋于临界点时两相的性质逐渐接近, 到达临界点时两相完全相同。因此, 不可能存在二级相变的固液临界点。许多一级相变情况中, 系统的不同相有着不同的对称性, 相变伴随着对称性的破缺。

一级相变和二级相变有一重要的区别。在临界点处 (二级相变), 系统的涨落开始增大, 这是各种奇异性的根源。这说明, 系统知道这时将有重要的事情发生。但是, 一级相变是突然发生的, 没有任何其他信息表明系统的状态将要发生变化。缺少这样的信息同时也暗示了, 相变前后的状态是截然不同的。

对于自旋系统, 一级相变要求系统的所有自旋一齐反转, 而 Monte Carlo 模拟自旋反转的步骤通常是一步反转一个自旋。由此可知, 在低温下, 即使是反转单个自旋从而升高能量状态, 其几率也是很小的, 更别说将系统所有自旋一齐反转。因此, 当磁场 H 从负值减弱至 0 时, 磁化强度方向还不会反转, 它仍稳定在 $-M$ 状态, 实际上, 要等 H 从 0 增加至有限正值时, 磁化强度才会反向到 M 状态。类似地, 当 H 从正值开始减小时, 要等到它变为负的有限值时, 磁化强度才会从 M 状态转变为 $-M$ 状态, 从而表现出磁滞回线特性 (图 2.3.1.8-4), 也就是说系统的状态依赖于历史。这样的热力学稳定状态的延迟转变, 是系统以极小的几率进行相变的自然结果, 对于 Monte Carlo 模拟来说, 在有限的时间尺度 (时间单位是将系统的所有自旋扫过一次) 范围内是很难达到平衡态的。如果在每一个磁场值下进行长时间 (多次扫描系统的所有自旋) 的模拟, 则磁滞回线效应将会减小但不会消失。即使是等待宏观长的时间, 也还会有磁滞效应。显然, 温度越低, 磁滞效应越强。这是因为 Monte Carlo 自旋反转几率正比于 $\exp(-\Delta E/k_B T)$, T 越小, 该几率越小, 系统处于亚稳态的惯性越强。实际铁磁体材料的磁化曲线则强烈地依赖于材料物质的组织结构 (内应力、晶粒大小与取向、杂质等)。

类似地, 在水转变为冰的相变中, 也有可能将水冷却到冰点以下但仍保持为液态。亚稳态是一种热力学系统的“错误状态”, 原则上它是一种动态过程, 也

是与涨落相关的：在转变过程中，在整个处于“错误状态”的体系中开始产生小块的“正确状态”的区域，这个区域有可能长大直到将整个体系从错误状态反转到正确状态，这种涨落过程是不可能由平均场理论进行描述的，因此模拟方法提供了理解一级相变中亚稳态的一种最佳手段。最长寿命的亚稳态是玻璃，它是由无序液态冷却至有序固态中保留下来的无序固态。金属非晶态也是由高温熔融状态急速冷却下来以至于结晶核来不及长大而形成的亚稳态，和玻璃一样，它也是一种长寿亚稳态，可以看成是金属玻璃。

[作业]: 编程模拟二维 (20×20) 格子的 Ising 模型趋于热平衡的过程 (采用周期边界条件)。画出几个不同温度下磁化强度 M 随模拟时间步的变化曲线图，对其结果进行评论。画出平均磁化强度随温度的变化，求体系相变的临界温度 T_c (求平均磁化强度时应抛去初始热化阶段的若干构型)。

2.3.2 相关模型与模拟方法

2.3.2.1 XY 模型

平面转子模型 (即 XY 模型) 中，系统的自旋在格子平面上可旋转任意取向，因此零磁场下的 Hamilton 量为

$$E = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \boldsymbol{\sigma}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}_j = -J \sum_{\langle i,j \rangle} (\sigma_{ix} \sigma_{jx} + \sigma_{iy} \sigma_{jy}) = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \cos(\phi_i - \phi_j), \quad (2.3.2.1-1)$$

上式中代入了 $\sigma_{ix} = \cos \phi_i$, $\sigma_{iy} = \sin \phi_i$, 其中的 ϕ 是自旋矢量与 x 轴的夹角。研究最多的是正方格子上的两维模型。这时，对于所有 $T > 0$ 的温度，磁化强度 $M = 0$ ，但在某一温度 T_{KT} 下将发生 Kosterlitz-Touless 相变，它是一种在无长程有序系统中发现的一种拓扑有序。尽管系统的平均磁化强度为零，但系统可以存在一种亚稳态，自旋的排列形成涡旋 (图 2.3.2.1-1)。在相变温度以上，涡旋是自由的。在相变温度之下，自旋涡旋是成对出现的，并且对于 $T < T_{KT}$ 的所有温度系统都和 $T = T_{KT}$ 时一样，因此临界点实际上是临界线。计算模拟时，系统的初始构型先选取对应于高温 ($T = \infty$) 下的完全无序排列，即格点上的每个自旋方向是随机选取的， $\phi = 2\pi R$ 。然后急速降温至 $T \sim 0$ ，即改变 Boltzmann 分布中的指数值 $\beta = 1/k_B T$ 时步长间距要大，在每个温度值下按照上述的 Metropolis 抽样法产生系统的各种构型。由于急速冷却，系统可以形成长寿的亚稳态涡旋结构 (图 2.3.2.1-1)。根据涡旋的旋转方向赋以正负号。在涡旋中心，其 4 个顶角上的自旋方向之间的角度差之和为

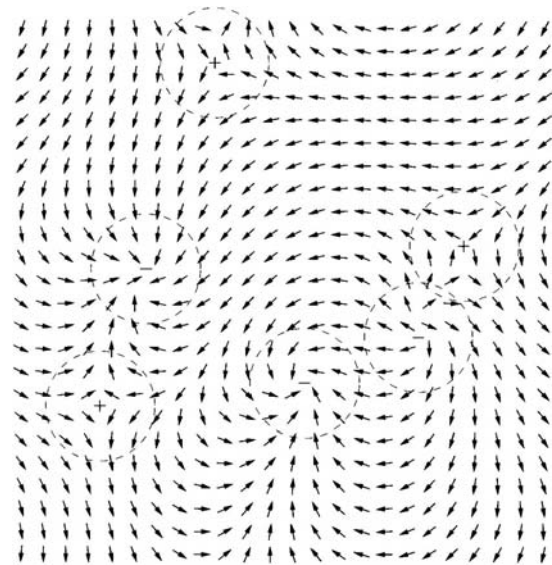


图 2.3.2.1-1 24×24 正方格子上平面转子模型中从 $T = \infty$ 急速降至 $T = 0$ 后，以平均每个自旋扫过 200 次 Monte Carlo 步后的平衡态时的自旋构型。该构型有 6 个涡旋。

$\pm 2\pi$ ，相应于 $+2\pi$ 的为正涡旋， -2π 的为反涡旋。相变温度下正涡旋和反涡旋是同时出现的。对于这个体系，除了计算比热等之外，还可以计算涡度（单位面积上的涡旋数目）与温度等的关系。

2.3.2.2 Heisenberg 模型

在 Heisenberg 模型中，自旋可取 3 维空间中的任意方向，即 Hamilton 量为

$$E = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \boldsymbol{\sigma}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}_j = -J \sum_{\langle i,j \rangle} (\sigma_{ix} \sigma_{jx} + \sigma_{iy} \sigma_{jy} + \sigma_{iz} \sigma_{jz}), \quad (2.3.2.2-1)$$

同样可以采用经典自旋的矢量模型。因此，Ising 模型中自旋矢量只有一个分量，XY 模型中有两个分量，在 Heisenberg 模型中有三个分量。注意模型是以自旋矢量分量的数目区别的，每种模型中自旋占据的格子点阵则可以分别有一维、二维和三维。除了对 $J > 0$ 的铁磁性和 $J < 0$ 的反铁磁性加以区别外，在各分量之间还可进一步加上不同的权重因子以模拟各向异性的情况。除此之外，外加磁场方向只在空间中设定了某个自旋分量的优先取向，而对其它两个分量则无影响。

在系统最低能量的状态即基态上，所有自旋按照完全有序的平行或反平行排列，在有限的温度下由于热激发出现能量较高的状态。在 Ising 模型中这样的激发态是自旋的反转，在 Heisenberg 模型中可以出现周期性的自旋波激发，它是系统的一种集体行为（图 2.3.2.2-1），其量子称为磁子（与晶格振动的声子相对应），由自旋波的 Bose 统计可以推导出磁化强度与温度成 $T^{3/2}$ 的关系，该关系已经有实验结果验证。而在一维 XY 模型中可以出现孤立子或孤立波激发，一维链上的自旋发生 2π 的扭转，在反铁磁情况下这种扭转有 3 种：一种自旋子格子上的自旋扭转 π ，而另一种扭转 $-\pi$ ；两种子格子的自旋各自扭转 π ；一种子格子上的自旋不变，而另一种扭转 2π 。对于三维 Heisenberg 模型，其中的一个自旋分量在外加磁场下呈现有序，而另外两个分量出现类似于 Kosterlitz-Touless 相变的束缚拓扑态激发。随着温度升高，涡度增加但正负涡旋束缚态开始解离（图 2.3.2.2-2）。

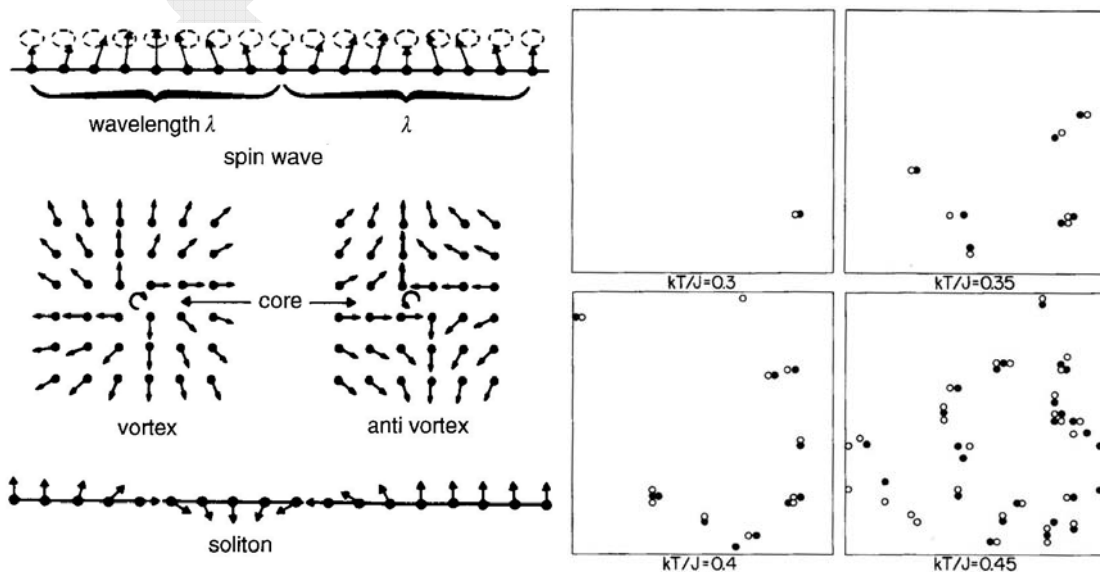


图 2.3.2.2-1 三种自旋系统的激发态模式：自旋波、涡旋、孤立子。

图 2.3.2.2-2 反铁磁自旋系统的 KT 相变，在高温下涡旋对发生解离。

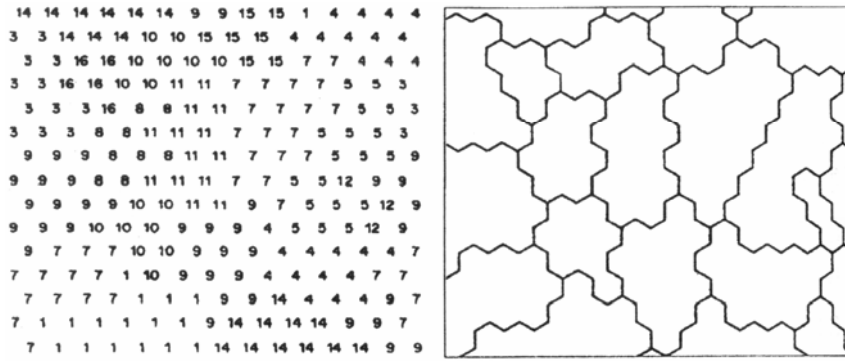


图2.3.2.3-1 Potts 模型中格点的广义自旋取值形成的畴区域。

2.3.2.3 q 态 Potts 模型

统计力学中的另外一个重要的模型是 q 态 Potts 模型，它在介观尺度的微结构模拟中有着广泛的应用。Potts 模型是 Ising 模型的推广，其主要差别在于广义的自旋 σ 和使用不同的 Hamilton 量。 σ 的取值可为 q 个离散状态，以代替 Ising 模型中只能取“向上”和“向下”的布尔自旋变量，系统的 Hamilton 量是，

$$E = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \delta_{\sigma_i \sigma_j}, \quad (2.3.2.3-1)$$

其中每个格点上的 σ 取值为 $1, 2, \dots, q$ 。只有当最近邻格点对有相同的态时，这对格点间才形成一条连接键。显然，Ising 模型（不考虑无意义的能量最小值）相当于 $q=2$ 的 Potts 模型。

引入自旋的离散谱后，可以将有相同广义自旋取值的区域表示为广义畴，在微结构的模拟中，畴可以理解成晶体材料中具有相似取向的区域，广义自旋取向则描述了晶格能量、表面能、位错密度等与结构有关的基本物理量，从而将原始研究自旋的模型推广到可以模拟材料的微结构。如图2.3.2.3-1所示，晶粒可以用广义自旋有相同取向的畴所组成的晶格区域表示，每个格点具有一定的能量，比如它表示由塑性形变产生的储存弹性能。Potts 模型的这一性质，使其在描述晶粒粗化现象等方面有广泛的适用性。在单纯的粗粒化模拟中，与界面不连接畴的内部，其格点取值的变化可以被看成是单纯的涨落，但如果 Potts 模型中还包括与取向相关的储存弹性能的态变量的话，该晶粒内部的涨落就可以理解为初次再结晶的偶然成核事件。更一般的 Potts 模型中，其界面能 J 的取值依赖于两个相邻畴内自旋的取值。

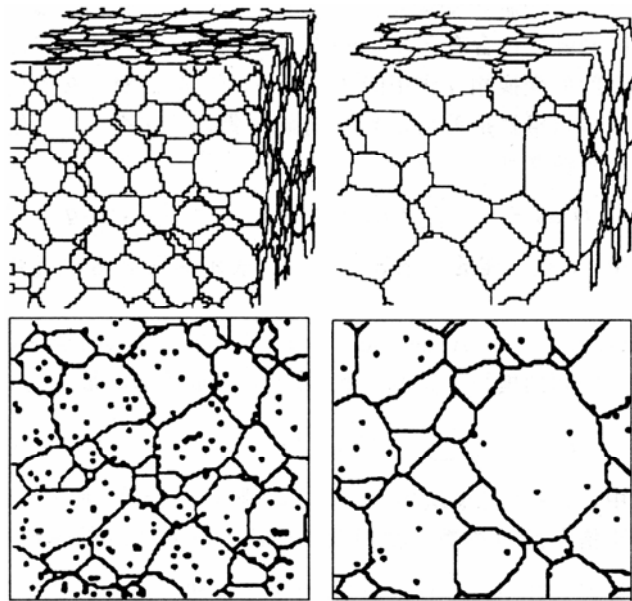


图2.3.2.3-2 用 Potts 模型对三维（上）和二维（下）晶粒生长的 Monte Carlo 模拟结果。

用该模型可以模拟畴大小和形状在介观尺度上的随“时间”的演化，如畴的生长和收缩（图 2.3.2.3-2）。最原始的 Monte Carlo 模拟是限于计算与计算路径无关的积分值，但在 Ising 模型等典型的 Metropolis 抽样模拟方法中，我们通过引入 Monte Carlo 步数等“时间”变量，已经从概念上将模拟发展成与计算路径相关的微结构演化的一个方便方法，因此 Potts 模型、Ising 模型有时也被称为动力学 Monte Carlo 模型。

Potts 模型的模拟方法和上面的 Ising 模型相似，每一个模拟步骤都是用常规 Metropolis 抽样完成的，稍微复杂的是，自旋的取向状态有 q 个，因此要从 $q-1$ 个其它可能的状态中用随机数任意选取一个状态，还可以在模拟前事先确定状态反转后 ΔE 的取值表以加速模拟。对于 Potts 模型的相变，小 q 值时二级相变，大 q 时是一级相变。已知， $q > 4$ 的二维模型和 $q > 2$ 的三维模型有一级相变。

[课题]: Potts 模型的另一个应用例子是石墨表面上氦原子的吸附，由于石墨表面原子的蜂巢形排列，氦原子容易吸附在蜂巢形格子的中心位置上，该体系是 $q=3$ 的情形。进一步可以考虑 C_{60} 分子在清洁表面的吸附（图 2.3.2.3-3），由于分子的对称性，排列后的畴空间取向可以有多种。试用大 q 值的 Potts 模型进行研究。

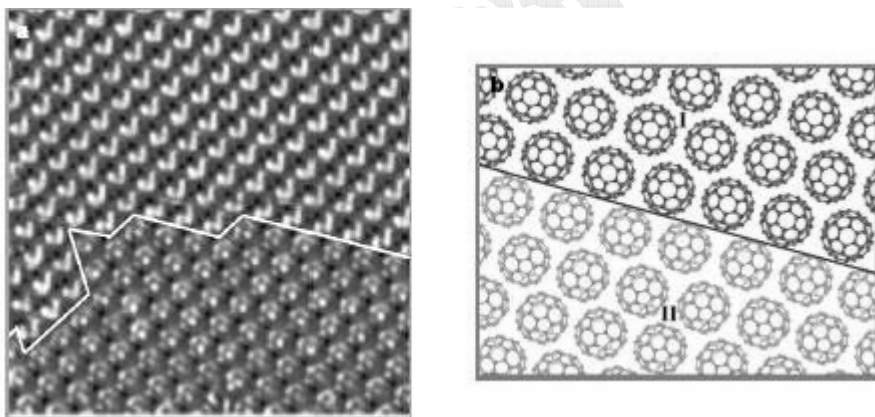


图 2.3.2.3-3 用扫描隧道显微镜观察到在低温下吸附于表面上的 C_{60} 分子，由于分子取向不同所形成的两种取向的畴边界。

2.3.2.4 时钟模型

若自旋是个矢量，它的空间取向不是任意的，而是限制在二维平面中 q 个离散指定的方向值的话，就好比一个有 q 个小时的时钟面盘，这样的自旋系统称为时钟模型。系统的 Hamilton 量是

$$E = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \cdot \sigma_j, \quad (2.3.2.4-1)$$

当 $q \rightarrow \infty$ 时退化到连续的自旋取向模型。此时，最近邻自旋状态的可取数目非常大，因此取向反转的几率表也是非常大，但是计算模拟方式仍然和前面所述的一样。即首先用一个随机数选取某个自旋的一个可能的状态，然后计算由于自旋态反转造成的能量变化，再用 Metropolis 方法决定这个构型是否被采纳为新构型。对于 $q=4$ 的情形，时钟模型和 $J/2$ 的 Ising 模型完全一样，因此可用这一点来测

试, 由自编程序得到的计算结果和已知的 Ising 模型下的标准答案是否一致。对于 $q > 4$ 的情形, 它是 XY 模型退化成 q 重各向异性的极端情形, 这时系统有两个 Kosterlitz-Touless 相变, 其计算结果的分析十分复杂。

2.3.2.5 Ising 自旋玻璃

自旋玻璃问题是当代凝聚态物理的一个前沿研究领域, 已经有大量的研究论文讨论该问题。自旋玻璃是一个竞争相互作用的磁系统, 由于自旋间的竞争相互作用, 导致系统有冻结的无序度, 就好比是玻璃中原子的无序空间排列结构被冻结住了一样。尽管系统没有长程有序, 但是有短程有序, 因此磁化率仍有尖峰。在自旋玻璃温度 T_f 之下, 对于小外场 H , 存在磁滞效应且有强烈的频率依赖性, 说明系统中的自旋反转在竞争状态下需要更长的时间才能实现, 这样的自旋竞争导致的状态称为“失措”(frustration, 即犹豫不定、不知所措) 状态, 系统不能够发现哪种有序态是最适合于满足所有近邻间的相互作用。这一点可用三角点阵上的反铁磁相互作用予以说明 (图 2.3.2.5-1)。

最简单的自旋玻璃系统是, 我们在 Ising 模型的 Hamilton 量中 (2.3.1.1-2) 式中设交换积分常数 J_{ij} 是随机选取的, 其值服从 Edwards-Anderson 型几率分布,

$$P(J_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\Delta J_{ij})^2}} \exp\left\{-\frac{(J_{ij} - \bar{J}_{ij})^2}{2(\Delta J_{ij})^2}\right\}, \quad (2.3.2.5-1)$$

也即 Gauss 分布。或者 J_{ij} 取简单的铁磁 (+ J) 和反铁磁 (- J) 常数, 分别赋予不同的几率:

$$P(J_{ij}) = p_+ \delta(J_{ij} - J) + p_- \delta(J_{ij} + J). \quad (2.3.2.5-2)$$

解析方法只能得到粗糙的结果, 因此 Monte Carlo 模拟是最有效的。但是由于计算的困难性, 时至今日仍然没有得到准确的相变温度 T_f 计算值。模拟时, 首先用随机抽样的方法, 将系统中每一对键赋予明确的常数 J_{ij} 。然后开始前面所述的 Monte Carlo 自旋反转的构型步骤 (图 2.3.2.5-2)。在高温下, 这样的模拟类似于铁磁和反铁磁的 Ising 模型模拟, 但是在温度降至 T_f 处附近及之下, 模拟

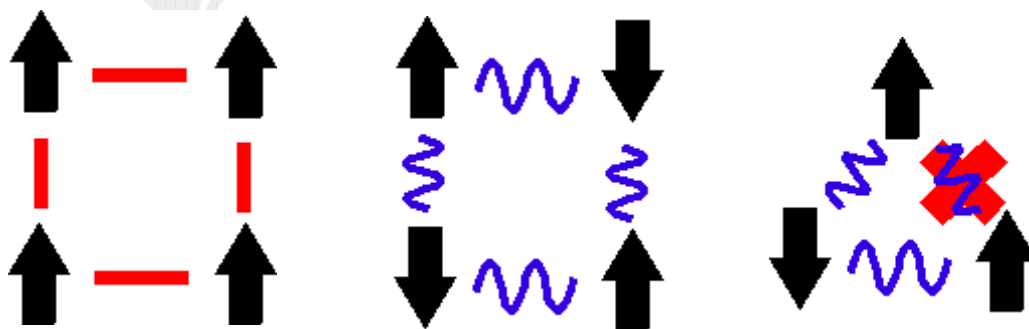


图 2.3.2.5-1 左: 正方点阵上的铁磁性, 系统的基态是所有自旋平行排列; 中: 正方点阵上的反铁磁性, 系统的基态是自旋反平行排列; 右: 三角点阵上的反铁磁性, 除两个自旋反平行排列外, 第三个自旋到底是取正向好还是取反向好? 这即为 frustration, 系统没有一个合适的基态以满足所有自旋反平行排列的需求。

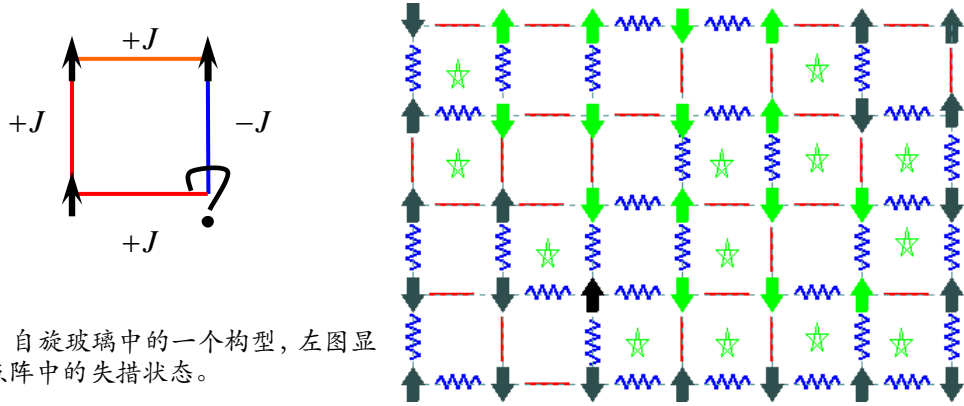


图2.3.2.5-2 自旋玻璃中的一个构型，左图显示了正方点阵中的失措状态。

需要的时间尺度显著变长，这是因为不同构型的能量绘景(landscape)十分复杂，具有许多局域的极小值，因此需要采取某些特殊的方法。为了得到系统的最后统计结果，还需要计算许多初始键分布的情形。自旋玻璃中的一个复杂性是，磁化强度不再是一个好的序参数，因此用 Edwards-Anderson 参数 $\overline{\langle \sigma_i \rangle^2}$ 作为序参数，其中的 $\langle \dots \rangle$ 是指在某单个初始键分布下的各格点的热平均， \dots 则是指对不同初始键分布 $P(J_{ij})$ 的平均。

实验上，在许多稀释磁性材料中发现了交换常数的冻结无序性，例如稀释 Cu-Mn 合金中的少量的磁性 Mn 离子之间有着 Ruderman-Kittel 间接相互作用，其交换积分常数是随距离振荡的， $J_{ij} \propto \cos(k_F r_{ij})/r_{ij}^3$ 。因为在合金中 Mn 离子的间距 r_{ij} 是随机的，因此铁磁和反铁磁的 J_{ij} 以等几率出现，这样的体系可用 (2.3.2.5-1) 和 (2.3.2.5-2) 的 Ising 模型进行描述。

容易证明，对于正方格子的一个单位方块来说，当四条键满足 $J_{ij}J_{jk}J_{kl}J_{li} < 0$ 时，4个顶角上的自旋中必有一个处于失措状态，能量是 $-2J$ ，有6重简并。

对于自旋玻璃，实验上观察到，在零磁场中急速冷却到低温后再施加外磁场以测定磁化强度，然后逐渐升温，在一定温度下保持一段时间，则磁化强度逐渐增加 (图2.3.2.5-3)，说明系统的自旋方向被磁场慢慢驯化，这是一个长时间的弛豫过程，继续升温后系统又将回到对应温度下的失措状态，体现为回到无停顿时间的 $M(T)$ 上。图2.3.2.5-3中，实验上停顿了两回，均返回无停顿的曲线。

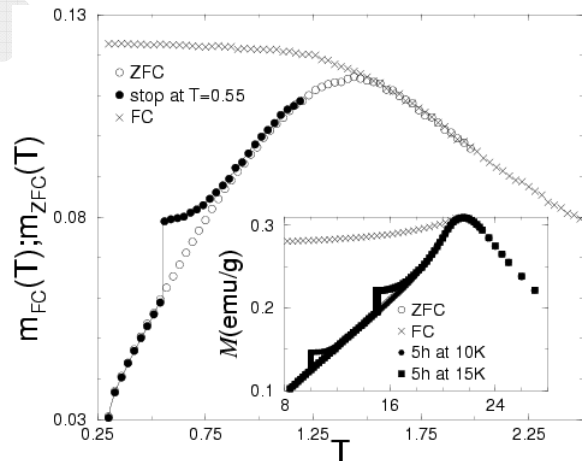


图2.3.2.5-3 Ising 自旋玻璃 $\text{Fe}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{TiO}_3$ 中测到的磁化强度随温度的变化，主图是模拟结果，插图是实验结果。

2.3.2.6 模拟退火法

对于如自旋玻璃和蛋白质这样的物理系统来说，存在着许多可能的亚稳态，但真正要研究的不是这样的亚稳态，而是处于平衡时的最低能量状态即基态结

构，因此在计算模拟时不能简单地采用上面的 Monte Carlo 模拟步骤，要特别注意模拟时的系统不能落入亚稳态而不易逃出。寻找系统的基态能相当于求最佳解的问题。对于自旋玻璃的模拟，设计了一种交换 Monte Carlo 方法，简而言之，其方法是同时模拟不同的温度下的系统，在模拟步骤途中动态交换这些系统的温度，因此可以将低温下冻结的状态移到高温，以脱离亚稳态。这一点在后面的蛋白质折叠问题时还将遇到。

它的原理是基于 Kirkpatrick 提出的模拟退火法原理：亚稳态可能处于相空间中某个系统构型能量的局域极小值附近，但稳态应是在最小值附近。在低温下，小的温度 kT 因子使得能量变化因子 ΔE 对于 Boltzmann 分布的影响甚大，对于高能态 $\Delta E > 0$ 的自旋反转来说，其接受几率 $r = \exp(-\Delta E/k_B T) \ll 1$ ，因此系统不易越过能量极小的亚稳态附近的势能峰。但对于

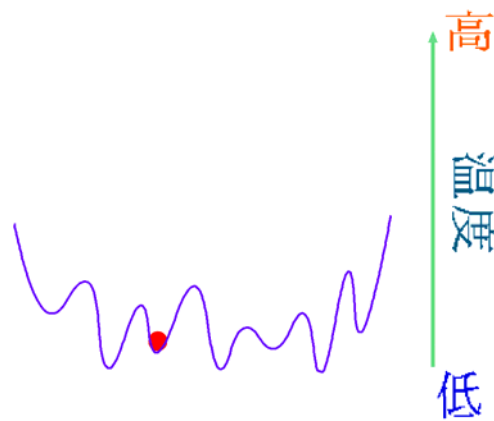


图2.3.2.6-1 相空间中的能量绘景。纵轴是能量，横轴是自旋构型。

同样的系统构型，突然将温度升至高温，再进行构型变化，则高能态的接受几率显著增大，形象地说，势能峰被温度抹平了。当翻过能量极小值附近的峰后，再对系统逐步降温直到回到原来的温度值后，系统构型可以更可能地处在其低能的平衡态，由这样 Monte Carlo 抽样法得到的结果才是有意义的（图2.3.2.6-1）。这样的过程很像热处理中的退火方法，故称模拟退火法。这个方法是求解最佳值和最短程线（旅行推销员问题）的一种有效方法，已经在各种实际问题中得到了应用，大多数问题中并不涉及物理上的温度，所谓的温度是在 Metropolis 抽样中为了确定构型变化的接收几率而人为引进的。即使如此，由于真实物理系统中的相空间是多维的而非一维的，因此寻找各种局域极小值以及过渡到这些极小值途中的鞍点仍然是非常困难的。

2.3.2.7 临界慢化

用 Metropolis 方法计算处于临界点附近的系统时会遇到一个严重的问题。在高温条件下，自旋之间关联性很小，单个自旋有很高的反转几率，产生新的构型有高的接受率，所以很快就能产生许许多多新的构型，达到平均要求的各态历经性。但当温度逐渐下降到临界点附近时，开始形成磁畴，即对于铁磁性来说，块内的自旋有相同取向。此时系统的涨落会变得很大，大块的自旋会整体反转，然而，如果每次仅仅是反转单个自旋，由于能量的增加，这种构型是很难接受的，需要将自旋点阵反复扫描相当多次，才能产生足够多的新的构型以达到各态历经性。这样，计算的时间变得相当的长，这就是临界慢化问题。而容易接受的构型是块内的自旋一起反向，在这种构型变化下的系统能量并不发生多少变化，从而一步计算可以抵上大量单自旋反转的计算步数。这种算法就是加速重要抽样法。

这种算法的实现首先是因为人们发现逾渗模型和 q 态 Potts 模型有对应关系。这种关系的重要性在于，在逾渗模型中，各个键或座是以完全相互无关的方式随机选取的，因此这里没有临界慢化问题。而如果将自旋的 Potts 模型变换成对应的逾渗模型，则临界慢化现象可以大大减弱。变换的核心是，在相互作用的自旋 Potts 模型点阵上，用成键几率

$$p = 1 - \exp(-|K|\delta_{\sigma_i, \sigma_j}), \quad (2.3.2.7-1)$$

取代一对自旋 σ_i 和 σ_j ， $K = J/k_B T$ 。当 $\sigma_i \neq \sigma_j$ 时， $p = 0$ ，不成键。当 $\sigma_i = \sigma_j$ 时，如果随机数 $R < p = 1 - e^{-|K|}$ ，则在格点 i 和 j 之间放一键。将所有近邻自旋对变换后，自旋点阵变成键逾渗点阵。点阵中键与键相连的可以形成集团，该集团表明其中的所有自旋肯定是取向相同的，另外点阵中也有一些单独分散的键。

2.3.2.8 Swendsen-Wang 加速重要抽样法

Swendsen-Wang 方法就是处理临界慢化问题的一种加速方法。其具体步骤是（图 2.3.2.8-1），首先产生初始自旋构型，然后进行上述的自旋键逾渗变换，再进一步采用 Hoshen-Kopelman 逾渗集团的标记法将所有联键的集团逐一标识。然后对每个集团分别产生一个随机整数， $1 \leq R \leq q$ ，将该集团的所有自旋赋以其随机数值，即磁畴内的自旋同时反转到 q 个状态中的之一态，由此得到一个新构型。

由于成键的几率依赖于温度，因此该方法的加速性也与温度有关。在高温下，

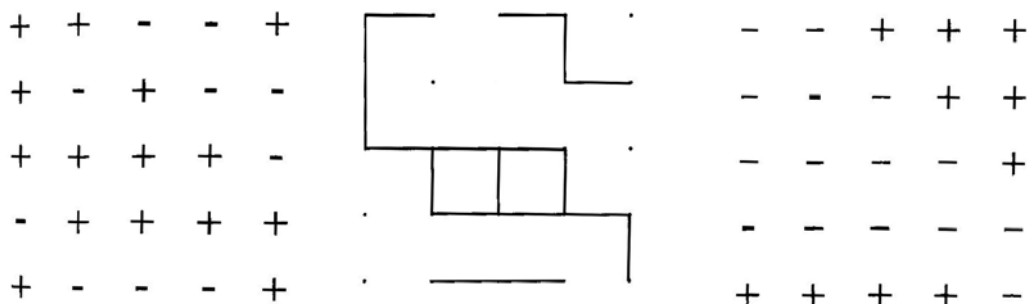


图 2.3.2.8-1 Ising 模型中的 Swendsen-Wang 方法。左：原自旋构型，中：形成联键集团，右：自旋集团反转后的构型。

集团是很小的，在低温下，集团几乎是整个点阵。但在趋于临界点的附近，将有相当大量的大集团形成，因此，采用该方法此时将显著降低临界慢化。由于成键和集团标识需要引入额外的计算，算法的加速性也很大程度上依赖于程序的复杂程度，对于小尺度格子点阵来说的下，Swendsen-Wang 方法不见得快，甚至可能比单自旋反转的 Metropolis 方法慢！但是对于足够大的点阵，一次反转涉及到的集团中的自旋数目很大，这使得计算效率提高很多。

2.3.3 蛋白质折叠问题

前面讨论的模型是统计力学问题中的标准模型，它们在当今的物理学和其他学科的交叉领域中也有着重要的应用。如结构生物学中的蛋白质折叠问题，大脑思维和记忆的神经网络问题，这些都可用类似于 Ising 模型的推广模型进行近似，从而由计算机模拟得到对这些问题中所可能发生的基本物理过程的一个初步了解，有助于理解用其它更为严格的数值计算方法（如分子动力学方法）所得到的结果。这些问题仍然是当今科学研究领域内的前沿和热点问题，其中包含的许多细节还没有定论。因此这里我们只限于讨论简单的方法，其结果可能是非常粗糙的，但是从另一方面来说，可以促使我们思考，如何从物理理论的角度来构造更为细致严格的模型。

蛋白质分子是长的柔软分子链，可以折叠成许多形状，这一点我们可以从高分子的自规避随机行走模型就可以得到理解。而它的空间形状很大程度上就决定了它的功能，因为这就决定了其他分子是如何结合到蛋白质分子上的。蛋白质折叠问题就是要了解蛋白质分子是如何进行折叠的，它的最佳构型是什么。

2.3.3.1 蛋白质结构

高分子是由许许多多较短的分子链段连接后形成的，许多生物分子就是如此，如 DNA 和蛋白质。蛋白质是细胞和生物体的重要组成部分，细胞干重的一半是蛋白质。DNA 中包含的遗传信息最终将被翻译而表达成具有各种功能的蛋白质分子，蛋白质才是在各种生物化学过程中起关键作用的分子。生物的结构和性态都与蛋白质有关。这些过程如能量的储存和转化、细胞间的通讯、神经传递以及学习记忆等多种生命活动，在细胞和生物体内各种生化反应中起催化作用的酶主要也是蛋白质。

蛋白质是由氨基酸组成的，氨基酸是包括数十个原子的小分子，已知自然界中只有 20 种氨基酸，而这些氨基酸的不同组合形成了已知的所有上千种蛋白质分子。我们将这些氨基酸看成是不同种的链节或单体，一般来说每个蛋白质分子中有数百个单体，最小的蛋白质分子只包含了约 50 个单体，而大的蛋白质分子中有数千个单体。一个氨基酸分子和另一个氨基酸分子脱水进行结合，形成共价的肽键。每一种蛋白质有一种特殊的氨基酸数目、种类和顺序，它唯一地决定了蛋白

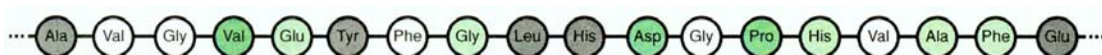
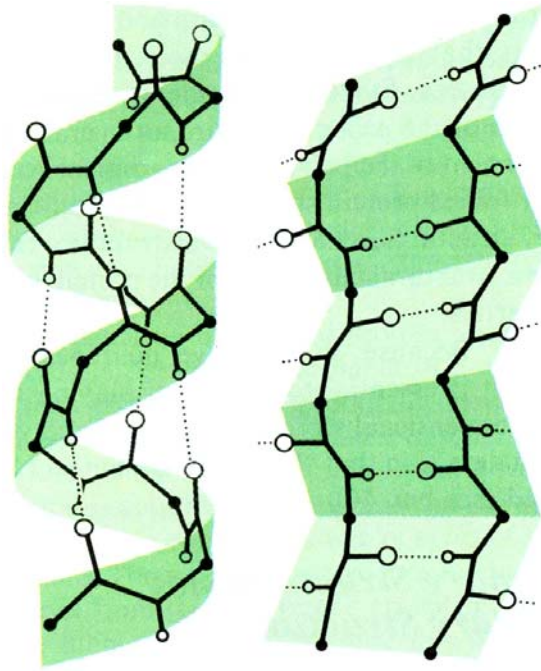


图 2.3.3.1-1 蛋白质的一级结构，每个单体是一种氨基酸。

 α 螺旋 β 折叠片图2.3.3.1-2 蛋白质有两种二级结构, 即 α 螺旋和 β 折叠片。

质的功能和性质, 被称为蛋白质的一级结构 (图2.3.3.1-1)。

当蛋白质处于生物活性状态时的结构是高级结构, 一般就是指折叠状态。要了解蛋白质是如何工作的, 首先需要知道它的折叠结构, 如果想要设计新功能的蛋白质, 也需要从已知的一级结构预测高级结构。有多个不同单体组成的蛋白质分子是柔软的, 在活细胞里, 这些分子处于水溶液中, 因此分子有可能自由变形, 如简单情形下可以缩成一团, 或完全展开成一条长线。真正的构象可以是许许多多复杂的形态, 如某些支段首先螺旋卷曲, 然后缩成团, 而何种形态最为优先取决于温度和溶液中的化学环境。蛋白质的二级结构是指蛋白质分子中的肽链向单一方向卷曲而形成的有周期性重复的结构, 它以肽链内或各肽链之间的氢键来维持 (图2.3.3.1-2)。三级结构是 α 螺旋之间有不规则的不成螺旋的部分, 使含有 α 螺旋的球蛋白分子折叠成球形, 如肌红蛋白是一个有153个氨基酸的肽链, 有8段 α 螺旋部分, 每两端之间有一个不成 α 螺旋的折叠 (图2.3.3.1-3)。当球蛋白分子有2个以上的肽链, 肽链成折叠的 α 螺旋, 互相挤在一起以弱键相连时形成四级结构 (图2.3.3.1-4)。

蛋白质链中相接的氨基酸之间的肽键既非刚性也非完全柔性, 两个氨基酸的相对取向由它们之间的肽键决定。如投影在 xy 平面和 xz 平面的键角分别是 θ 和 ϕ 的话, 大多数情况下, 角度反转时 ($\theta \rightarrow -\theta$) 不会影响化学键的结合能, 因此可以有四种两个氨基酸之间的相对取向 (图2.3.3.1-5)。如果蛋白质分子中有 N

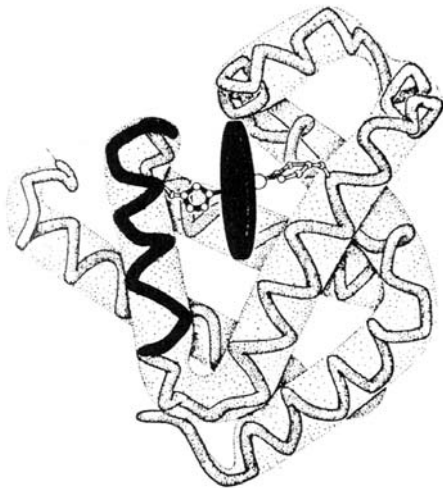


图2.3.3.1-3 肌红蛋白的三级结构。盘状物是血红素。

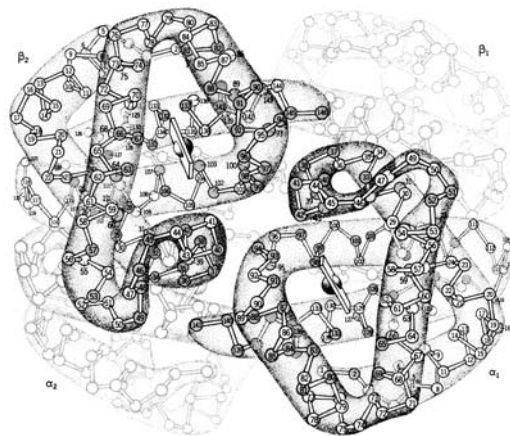


图2.3.3.1-4 血红蛋白的四级结构。由4个或2对肽链组成。

个氨基酸单体,那么它可以有 4^N 个可能形态,如果 $N=300$,则可能的高级结构将有 10^{180} 种。即便如此,分子知道哪种构象是最适合的,否则它就不会工作。在某些情况下,如当加入化学药品于溶液中时,分子就会展开而失去它应有的功能。实验证明,当把展开的蛋白质分子放回它应处的自然环境中时,它将重新折叠成它的原始结构。这说明分子会准确地找到合适的结构,即使可能的构象数目是天文量级的,另外,蛋白质重新折叠的时间是在秒的量级,即使蛋白质花在每种可能构象上的时间是 10^{-13} 秒(即分子振动的周期或原子移动相邻原子间距所花的时间),所需折叠的时间也会大于宇宙的年龄?因此,很有可能分子并不是一一搜寻所有可能的结构,它知道什么是最佳路径!这就是蛋白质折叠问题的实质所在,但这个问题还没有明确的答案。如此大的时间跨度也说明,用分子动力学方法来进行计算也是相当具有挑战性的问题!

2.3.3.2 构象的能量

为了构造折叠过程的一个可计算模型,需要考虑问题中涉及的力或能量,相接两个氨基酸之间的共价结合是最强的键,但因为不同的二级结构都有相同的肽键,所以该键的能量不会对折叠产生影响。而折叠是由其它较弱的相互作用力引起的,其一就是非共价结合的氨基酸之间的 van der Waals 力。其势能(Lennard-Jones 势)

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.3.3.2-1)$$

在适当大的距离 r 时是吸引势,但随距离衰减得很快,它可将单体保持在一起,但是对远距的单体来说可以忽略。在相邻的氨基酸之间还有氢键,也是吸引力,驱使蛋白质形成折叠状态。除此之外,还有氨基酸与水分子和溶液中的其它化学分子之间的相互作用,某些氨基酸是亲水的,某些是疏水的,亲水的氨基酸趋向于不折叠,因为这会增加它们与水分子的接触机会,疏水的氨基酸部分往往折叠到大分子的内部而远离水相。因此,总的来说,不同力之间有竞争,某些力趋向于折叠,某些力趋向于展开。它们依赖于氨基酸种类,也随折叠过程而发生复杂

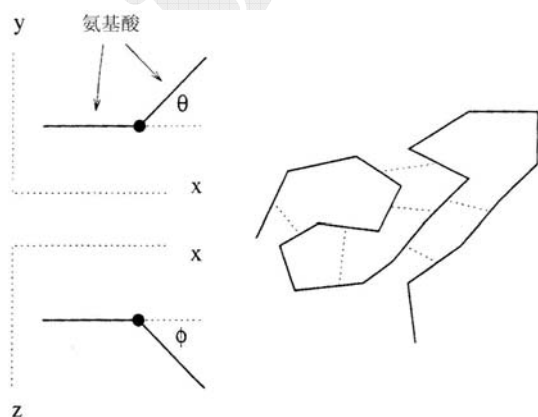


图2.3.3.1-5 蛋白质折叠的简化模式。左图是肽键在 xy 平面和 xz 平面上的投影,右图中的虚线代表链中非连接近邻链节之间的相互作用。

变化,因此要严格定量地处理它们几乎是不可能的。但总的来说,这些力是很弱的,对应的能量是每个蛋白质 $k_B T$ 的量级。因此,在力使蛋白质趋于有序的折叠状态时,温度对折叠施加趋于无序的影响。

尽管我们这里没有过多谈论其中的许多细节问题,但是这些关键特征已经足以刻画一个简单的折叠过程的物理模型。这个简化的模型包含了最为主要的物理因素,尽管它与真正蛋

白质有相当大的差距。我们将蛋白质处理成二维格子点阵上的占座。首先假定一个初级结构，即由 N 个氨基酸形成的序列，用不同的 A 值表示氨基酸种类 (A 的取值为 $1-20$)，则序列为 $A(1), A(2), \dots, A(N)$ ，将这个链的每一节布在点阵上的联接格点上，形成一条自规避行走后的联接路径。假定在这条路径上非连接的近邻格点对 m 与 n 之间有相互作用能 J_{ij} ，该能量相当于 van der Waals 力、氢键与水的相互作用力之和，它依赖于氨基酸的种类 $i = A(m)$ 和 $j = A(n)$ 。则蛋白质链的能量为

$$E = \sum_{\langle m,n \rangle} \delta_{\langle m,n \rangle} J_{A(m),A(n)} \quad (2.3.3.2-2)$$

这里的求和是对所有近邻对，当 m 和 n 为非连接的近邻格点对 (即非共价近邻) 时， $\delta_{\langle m,n \rangle} = 1$ ，否则为 0。该能量是结构的函数，当蛋白质在溶液中时，可以看成是统计力学中处于热池里的平衡态。这个问题与 Ising 模型类似，仍然用 Monte Carlo 方法进行模拟。

2.3.3.3 模拟步骤

模拟的第一步是取一个一级结构，也就是指定序列 $A(1), A(2), \dots, A(N)$ 。下面的计算中，我们从整数 $1-20$ 中随即选定 N 个整数形成一个假想的蛋白质，在以后的计算模拟中这个初级结构将保持固定不变。然后必须指定相互作用能 J_{ij} ，因为有 20 种不同的氨基酸， J_{ij} 是一个 20×20 的矩阵。原则上，矩阵元可以从量子力学计算中得到，但实际上，它的定量计算是非常困难的。因此，我们将假定 J_{ij} 是随机分布在一个数值范围内的，只有当作了适当的计算后才能知道模拟的一些重要结果是否对 J_{ij} 的取值很敏感。最后我们需要指定分子的初始高级结构，显然，可以用自规避行走产生这样一条链的初始构象。

在初始条件和初始值给定后，然后就可以开始下面的 Monte Carlo 步骤了。首先随机选定 N 个单体中的某一个单体，假设它的格点坐标是 (x_0, y_0) ，对于正方形格子它有四个次近邻对角格点，然后随机选择其中之一 (x_n, y_n) ，判断 (x_0, y_0) 上的单体能否移到 (x_n, y_n) ，即不使分子链长拉伸或缩短 (图 2.3.3.3-1)。如果可以的话，由 (2.3.3.2-2) 式计算移动前后的能量变化 ΔE ，即求 (x_0, y_0) 的 0-3 个非连接近邻对和 (x_n, y_n) 的非连接近邻对之间的能量差。再用 Metropolis 方法判断这

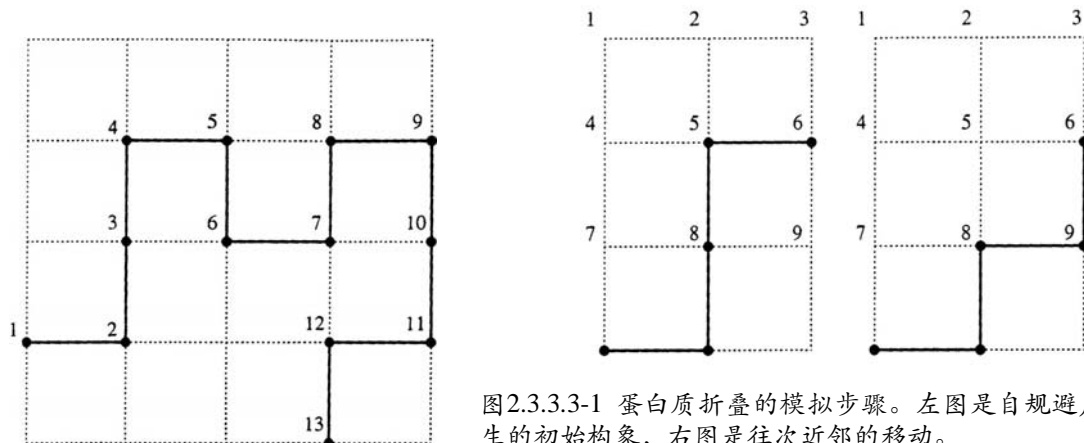


图2.3.3.3-1 蛋白质折叠的模拟步骤。左图是自规避产生的初始构象，右图是往次近邻的移动。

步移动是否能够接受，这个步骤和Ising模型模拟中的一样。如果 $\Delta E < 0$ ，该步移动使得能量降低，接受该步。当能量增加时，则比较随机数和 Boltzmann 因子以决定是否接受。

将此过程重复大量次数后，其中只有部分步骤才能产生新构象，蛋白质的构象将趋于热平衡，然后的 Monte Carlo 步骤再用于求平均性质，如链的能量和总长度。每个 Monte Carlo 步骤产生一个蛋白质的高级结构，平均值是对所有这些微观状态求的。

图2.3.3.3-2中所示的是由一条由初始直线段在二维平面中产生的几种可能构象，初始时显然只有在直线两端才能移动，其它随机选择的中间格点移动都会被舍弃。移动中的许多步骤是有相同能量的，如图中的上三步中的能量是一样的，用 Monte Carlo 舍选步骤处理这样的能量简并态没有任何困难。

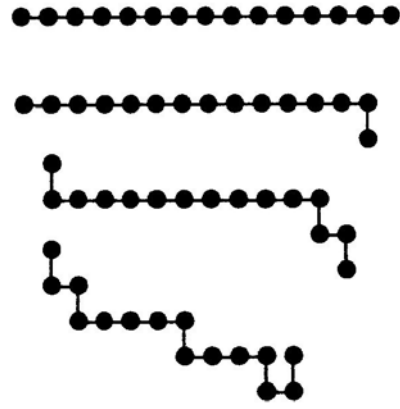


图2.3.3.3-2 蛋白质直线链在二维平面中折叠的几种构象。

2.3.3.4 趋于热平衡

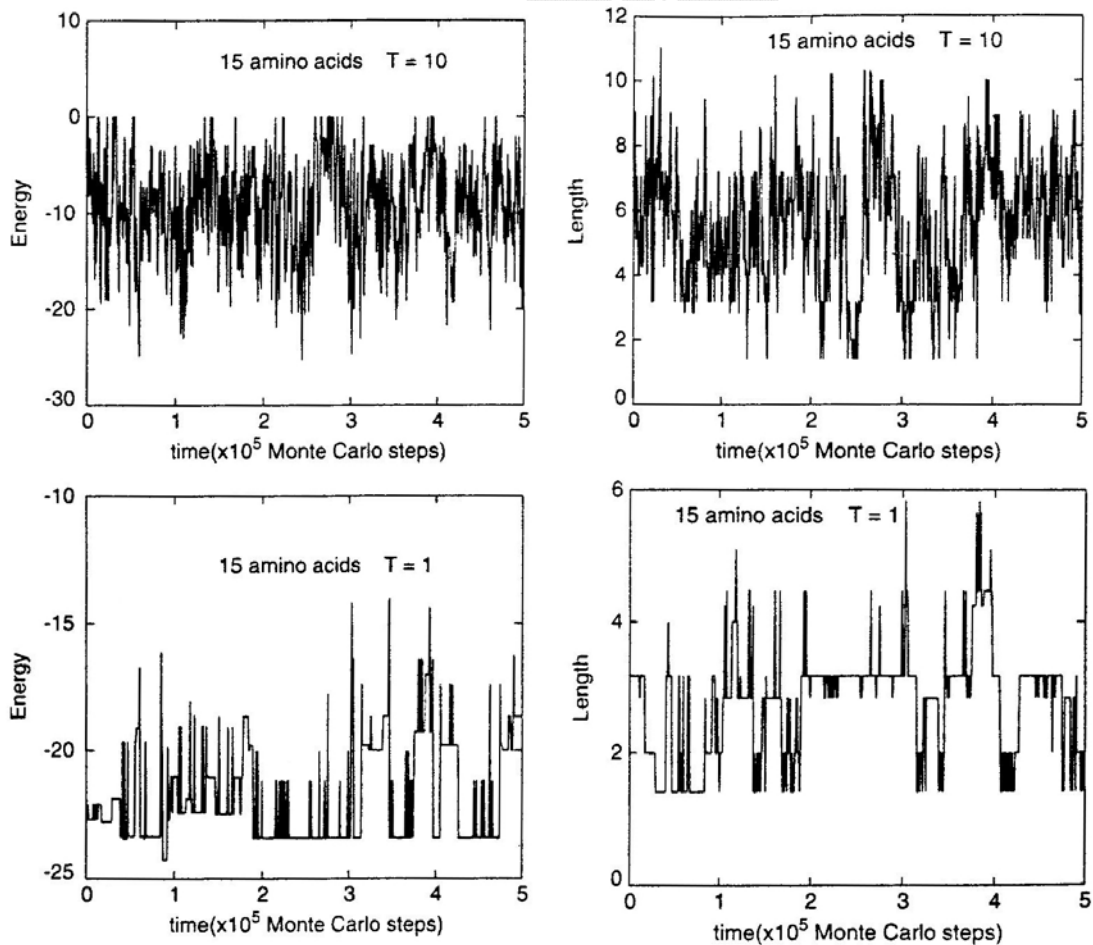


图2.3.3.4-1 模拟计算得到的由15个氨基酸构成的蛋白质链在高温（上）和低温（下）的能量（左）和段末距（右）。相互作用参数是在-4和-2之间均匀分布的。

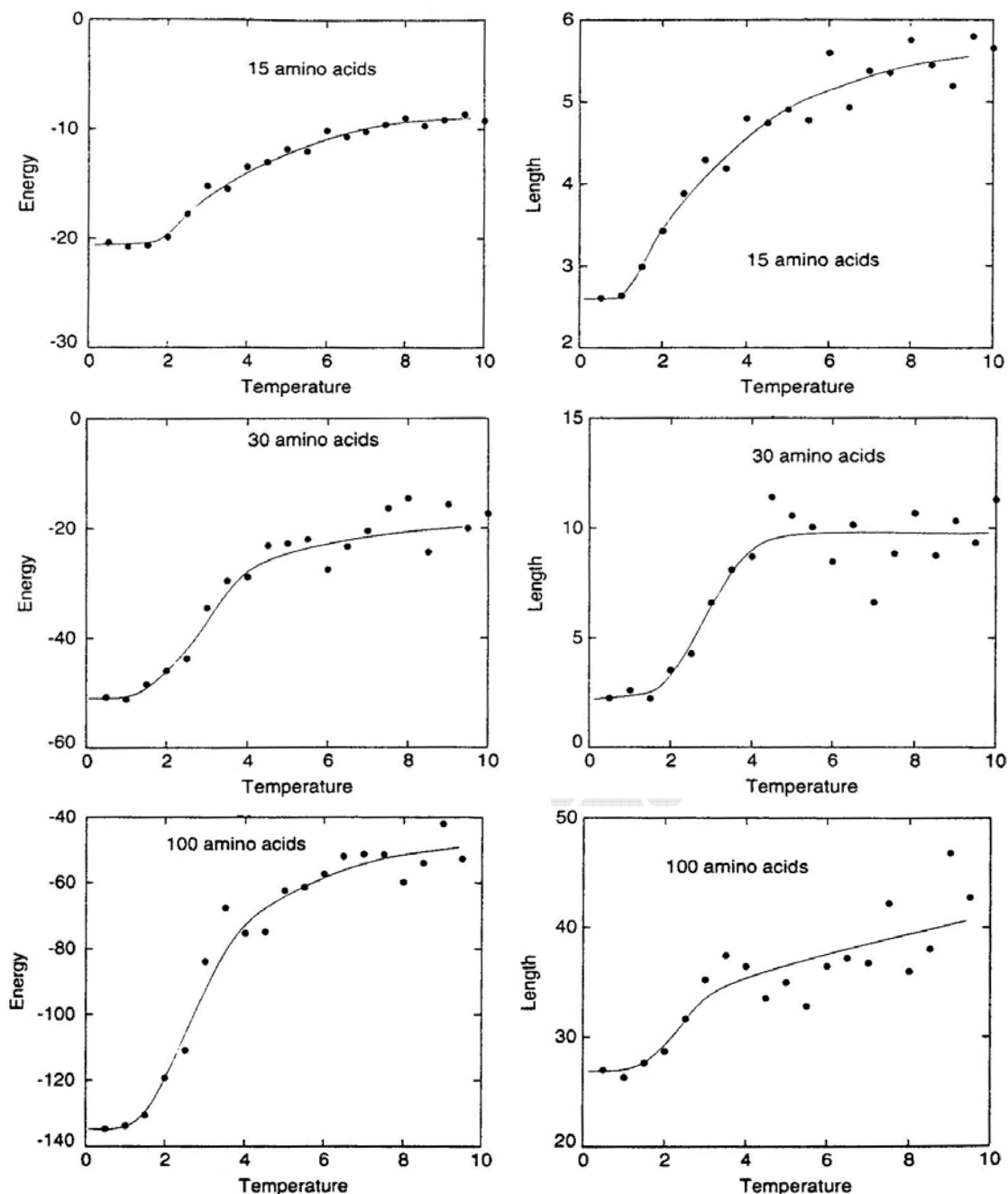


图2.3.3.4-2 模拟计算得到的由不同数目氨基酸构成的蛋白质链的能量(左)和段末距(右)随温度的变化。相互作用参数是在-4和-2之间均匀分布的。

图2.3.3.4-1所示为模拟计算出的较短的蛋白质链在不同温度下的能量和段末距, 时间单位是Monte Carlo步数, 温度单位是 k_B , 温度和能量是无单位的。高温下, 最短的段末距是 $\sim\sqrt{2}$, 最长的是11, 接近于最大拉伸后的长度15。蛋白质在高温下结构涨落很大, 随着温度降低, 涨落变小, 段末距在 $\sqrt{2}$ 与6之间涨落。故在低温下的构象是更为紧缩的, 蛋白质在更长的时间内处于能量最低的状态。

将能量和段末距作为温度的函数取热平均(即在每个温度值下对达到平衡后的可能构型作长时间平均)后, 可以看到(图2.3.3.4-2)它们随温度连续变化, 当由高温逐步降至低温 $T \approx 2$ 时, 物理量不再继续变化, 这个行为很像铁磁相变

中的序参数。因此，可以定性地认为蛋白质在一定低温下表现出相变，尽管这个相变不是那么尖锐，因为真正的尖锐的相变只可能发生在无穷大体系，而这里的蛋白质体系是有限大的。当增加模拟体系的尺度的话，由15个氨基酸增加到30和100时，发现确实在 $T \approx 2$ 附近变化程度加剧。这说明，对于长蛋白质链分子来说，可以在低温下收缩成一个紧致的结构。实验上也发现，随着环境条件的变化，如温度的变化或溶液的变化（相当于改变相互作用参数 J_{ij} ），蛋白质分子会突然折叠或展开。

上面的模拟过程是由高温降至低温，但如果模拟一开始时就是处于低温，那么情形又会是怎样呢？在低温下，我们从完全伸展的初始构象开始，然后进行上述的模拟来了解此时的特殊折叠过程。图2.3.3.4-3中给出了两个独立的模拟结果，它们都是以同一初始构型开始的，相互作用参数也相同，但是显然可见，即使蛋白质可以找到使能量最低的构象，但它不会保持这个构象不变，而是围绕它进行涨落。另外一个重要的结果是，某一个模拟中能量下降得更快一些，但最终到达平衡态后的能量更高一些，而在另一个独立的模拟中到达平衡后的能量总是要低一些。因此这两个模拟给出两种不同的高级结构。这说明，低温下的计算模拟陷入了亚稳态，不同的模拟落入不同的亚稳态而不是最佳构型。

解决这个问题的方法就是前面讲过的模拟退火法。在图2.3.3.4-2中，此时的横轴是蛋白质的结构，当然这个结构不是用单一坐标可以表示的，严格的来说可以将结构的坐标轴用许许多多参数的坐标轴表示，如氨基酸的空间位置坐标。最佳的蛋白质结构应该对应于最小的能量。为了避免陷入能量局域极小值的亚稳态，模拟开始时设成高温，经过若干Monte Carlo步骤后再略微降低温度，经过若干步后再次降温，直至最后到达欲计算的温度值（图2.3.3.4-3）。这样，在较高的温度下，系统停留了足够长的时间以寻找最低能量构型。尽管退火过程不能保证最终结果一定不是处于亚稳态，但毕竟大大降低了它出现的可能性。真正的蛋白质在折叠时可能更为有效地进行了退火，因为毕竟折叠需要时间。很有可能折叠状态只是平均意义上的，大自然允许部分蛋白质处于亚稳态从而表现生物惰性。

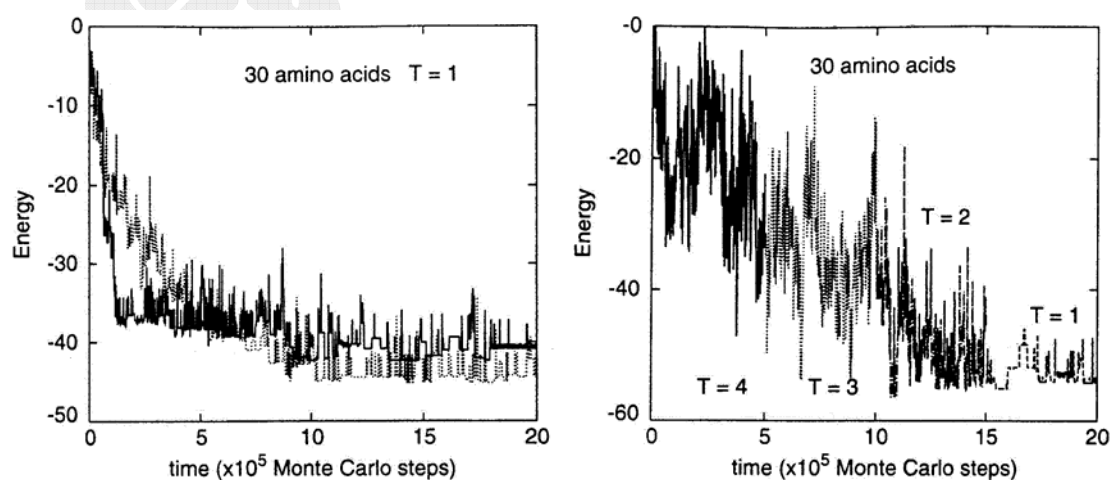


图2.3.3.4-3 两个独立模拟计算出的低温条件下蛋白质的折叠时的能量，注意到达平衡态后的最低能量显著不同（左）。相互作用参数是在-4和-2间均匀分布的。模拟退火法所得到的蛋白质折叠后的能量，每 5×10^5 Monte Carlo 步后降低一次温度（右）。

2.3.4 经典液体

物质通常有三种存在状态,即固态、液态和气态(图2.3.1.8-3),本节的目的就是通过 Monte Carlo 模拟进一步理解如何根据物质的微观力学性质解释其宏观性质,而大量相互作用的粒子体系是无法通过任何解析手段处理的,尽管由数百个粒子组成的体系通常与宏观体系的物理性质相近,但联立方程组仍然是很难求解的。Metropolis、Rosenbluths 和 Teller 首先用 Monte Carlo 方法模拟了32个硬球组成的粒子体系。在以后,人们又发展了分子动力学方法用于模拟硬球流体系统,进一步地又推广到其它有连续势能函数的体系,以及由分子组成的复杂流体。

根据2.2节中所述,由于粒子的总能量是动能和势能 u 之和,而动能项相当于每个自由度贡献 $\frac{1}{2}kT$ 的平均能量,只需考虑作为粒子空间位置坐标的势能,重要抽样就是要改变粒子的位置构型。根据所描述的系综不同,可以采用第2.2.3节中所述的各种模拟方法,但这里我们仅限于叙述 NVT 系综中的模拟方法,有关液体的状态方程等计算结果留待分子动力学一章中叙述。

2.3.4.1 势能函数

我们将流体看成是由高密度的粒子(原子或分子)组成的体系,由于粒子的质量大,因此服从经典力学定律。简单流体中粒子本身处理成刚体(对于复杂流体需要考虑分子本身的自由度,如分子键内部的伸张、弯曲和扭曲等),它们之间通过相互作用力进行联系。模拟中非常重要的一项是采用正确的势能函数,最常用的势能例举如下:

1. 硬球势(在许多计算中作为一级近似):

$$u(r) = \begin{cases} +\infty, & r < a \\ 0, & r > a \end{cases}, \quad (2.3.4.1-1)$$

2. Lennard-Jones势(适用于惰性气体原子、近球对称分子):

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (2.3.4.1-2)$$

3. 各向同性Kihara势(适用于惰性气体原子、近球对称分子):

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma - a}{r - a} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma - a}{r - a} \right)^6 \right] \quad (a \approx 0.05 - 0.1\sigma), \quad (2.3.4.1-3)$$

4. 简谐势(分子键, kT 小于键能时):

$$u(r) = A(r - a)^2, \quad (2.3.4.1-4)$$

5. Morse势(分子键, kT 小于键能时):

$$u(r) = A \left[e^{-2b(r-a)} - 2e^{-b(r-a)} \right], \quad (2.3.4.1-5)$$

6. Born-Huggins-Mayer势 (离子溶液, q 是离子电荷):

$$u(r) = \frac{q_1 q_2}{r} + B e^{-ar} - \frac{C}{r^6} - \frac{D}{r^8}, \quad (2.3.4.1-6)$$

7. 硬哑铃势 (刚体分子一级近似):

$$u(r) = \begin{cases} +\infty, & \text{if overlap} \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases}, \quad (2.3.4.1-7)$$

2.3.4.2 对关联函数

对于液体来说,我们感兴趣的物理量除了平均能量、比热和状态方程式之外,还有对关联分布函数 $g(r)$ (有时也称径向分布函数)。它是描述非晶态和液体等只具短程有序而长程无序的体系的一个主要物理量,其定义是:设粒子的平均数密度为 $\rho_0 = N/V$, 考虑一个处于原点的粒子,则在 r 至 $r+dr$ 球壳内的平均粒子数为 $\rho_0 g(r) dr$, 其中的体积元为: $dr = 4\pi r^2 dr$ ($d=3$), $2\pi r dr$ ($d=2$), $2dr$ ($d=1$)。比较第1.4.3.2节中径向分布函数的定义, $RDF(r) = 4\pi r^2 g(r) dr$ (图1.4.3.2-2)。 $\rho(r) = \rho_0 g(r)$ 是由径向分布调制后的局域密度分布,归一化条件为,

$$\int \rho(r) dr = N - 1 \approx N. \quad (2.3.4.2-1)$$

$g(r)$ 也可写成 ($d=3$):

$$g(r) = \frac{1}{4\pi r^2 \rho_0 N} \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle. \quad (2.3.4.2-2)$$

对于理想气体,将粒子看成是无相互作用的无穷小质点,它们之间完全无相关性, $g(r)=1$ 。对于实际有相互作用的粒子,由于粒子不能相互穿透,当 $r \rightarrow 0$ 时应有 $g(r) \rightarrow 0$, 而当粒子之间距离很大时,其相互作用影响很小,接近于理想气体,故应有 $g(r) \rightarrow 1$ 。实际液体体系中, $g(r)$ 的典型形态是:随 r 值从0开始增加,

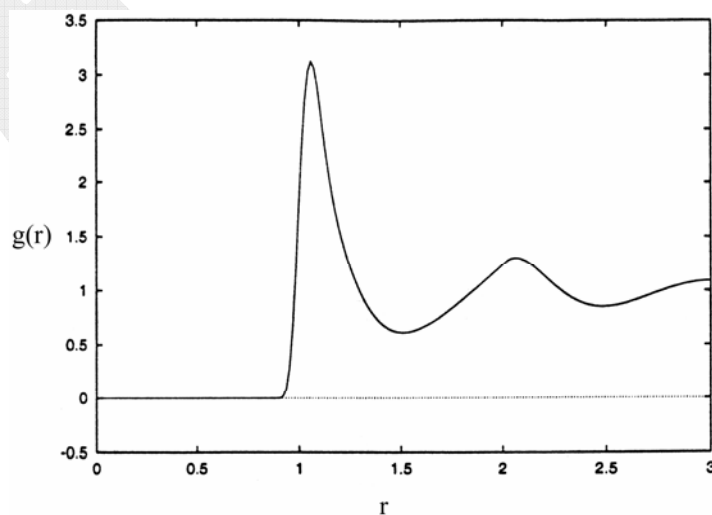


图2.3.4.2-1 Lennard-Jones 流体的对关联函数。

在一定 r 处达到一个极值,对应于处于该半径上的平均粒子数最密,然后减小,再增加到第二个较弱的极值,依次以递减的震荡行为趋于平稳值1 (图2.3.4.2-1)。

对关联函数在流体物理中的重要性在于,相关物理量的平均值均可由其表示,因此它也极大程度上决定了物理系统的性质。由于 $\rho(r)$ 是粒子的局域密度,因此该粒子与球壳内的其它粒子的相互作用势能为 $u(r)\rho(r)dr$, 再乘以 $N/2$ 后即得所有粒子间的能量和 (除以 2 是因为一对粒子只能计数一次), 故单粒子的

平均势能为

$$\frac{U}{N} = \frac{1}{2} \int u(r) \rho(r) dr. \quad (2.3.4.2-3)$$

现在我们要求出流体的状态方程。由于涉及压强 P ，它是一个强度量（与系统尺度无关），而强度量通常是很难从 Monte Carlo 模拟中直接得到的，因此我们采用热力学的维里定理，即由 d 维空间运动的经典粒子的热力学状态方程，

$$\frac{PV}{NkT} = 1 + \frac{1}{dNkT} \left\langle \sum_{i<j} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij} \right\rangle, \quad (2.3.4.2-4)$$

（其中的求和即为维里，对于理想气体为零）将一般流体（有相互作用的气体和液体）下的状态方程用对关联分布函数表出，

$$\frac{PV}{NkT} = 1 - \frac{1}{2dkT} \int \rho(r) r \frac{du}{dr} dr. \quad (2.3.4.2-5)$$

三维时，该方程为

$$\frac{\beta P}{\rho_0} = 1 - \frac{2\pi}{3} \beta \rho_0 \int_0^\infty g(r) r^3 \frac{du}{dr} dr. \quad (2.3.4.2-6)$$

事实上，Lennard-Jones 就是通过实验得到的非理想气体状态方程的维里系数确定了 LJ 势能项的指数 12 和 6，以及若干气体分子的常数 ε 和 σ 。

更重要的一点是，对关联分布函数是理论、实验和模拟计算的天然结合点。理论上，在某种近似下，可以对任意给定的势能 $u(r)$ 解析地计算出 $g(r)$ ，另一方面， $g(r)$ 的 Fourier 变换式（散射定律）

$$S(k) = 1 + \rho \int [g(r) - 1] \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.3.4.2-7)$$

是可以从实验上测量出的， $S(k)$ 正是散射粒子（中子、X 光子）在给定散射角 θ 方向上的相对强度，其中

$$k = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}. \quad (2.3.4.2-8)$$

模拟计算中，对关联函数是这样得到的：将距离 r 分割成许多小等分，间隔为 Δr ，然后扫描系统中的所有粒子对，对每一对粒子 (i, j) 得到其相应的距离值 $n = [r_{ij}/\Delta r]$ ，然后在 $g(n)$ 直方图上计数一次。在 Monte Carlo 模拟液体达到平衡后每 50 步左右重复此操作，模拟结束后将 $g(r)$ 进行归一化处理。

2.3.4.3 硬球体系

现在我们考虑硬球体系，它只有短程的排斥力，无长程相互作用，势能为 (2.3.4.1-1) 式。对这样的体系（1 维硬棒、2 维硬盘、3 维硬球），人们已经作了大量研究，Metropolis 就首先研究了 3 维硬球体系。流体粒子体系的模拟和上述几个模型体系的模拟主要区别在于，这里我们要处理的是一个非格点模型，粒子的空间取值可以是个连续变量，因此有些问题需要特别加以考虑。

对于一次普通的 NVT 系综变化即粒子空间位置构型的变更, 我们随机选择一个粒子 i , 让它进行一个随机移动 (但必须限制在所给定的体系体积 V 中),

$$x(i) \rightarrow x(i) + \Delta(\xi - 0.5), \quad (2.3.4.3-1)$$

其中 ξ 是 $[0,1]$ 区间中的均匀随机数, 括号中的 0.5 是必须的, 它保证了移动可正可负, 可以达到细致平衡。否则粒子将只有单向移动, 不可能形成平衡态。然后必须判断该粒子在新位置上与其它粒子的球径是否有交叠。如果无, 则接受该粒子的新空间位置, 产生一个新的粒子体系构型。否则拒受该构型, 粒子保持原位置不变, 但在进行平均值计算的 (2.2.2.1-4) 式中要计数一次。

下面我们讨论若干计算上的技巧, 虽然这些技巧没有特别多的物理含义, 但毕竟可以节省相当的计算时间, 从而对模拟结果数据产生可观的影响。

算法上的难点是, 如果模拟的粒子数很多时, 可能不只是一定要判断该粒子与周围几个粒子是否交叠, 而且要计算与其它所有粒子之间的间隔, 计算量将非常大。因此可以将系统空间分割成若干个小元胞 (元胞边长要大远于粒子的尺度和步长 Δ), 标记每个粒子属于的元胞号。然后, 仅对该移动粒子所属的元胞及其周边元胞内的所有粒子计算间距, 这就是元胞列表法。另外一个初看起来不起眼的问题实际上也很棘手, 即所有粒子的初始位置的配置。通常是按给定的流体密度, 在固定的空间体积内随机地放置所需的粒子数, 如果粒子有重叠的话, 则再产生另外的随机数, 在新选的位置放置粒子。对于低密度流体, 这很容易做到, 但是高密度情况下, 很难找到合适的非重叠位置。最有效的选法可以是按粒子的密度将空间划分成固定网格, 然后把粒子安放在这个晶格点阵上, 其代价是可能要经过足够多的 Monte Carlo 移动步之后, 体系才能达到平衡的随机分布的构型。

对于移动参数 Δ , 如果取值较大, 则试探移动被拒受的可能性很大, 取值太小, 尽管新构型被接受的几率很大, 但系统要达到细致平衡所花费的时间 (Monte Carlo 步数) 太长。到底应选择多大的值才合适, 文献上经常提到应选择接受几率约为 0.5 为最佳。但该值的选择与势能也有关。如对于连续势能, 在每一个移动被接受或拒受之前, 都要计算所有的粒子之间的相互作用, 因此这部分的计算费用与 Δ 值的大小关联不大; 而对于硬球体系, 当察觉到与近邻粒子有重叠时, 该移动将被拒受。因此, 被拒受的移动较接受到移动所消耗的计算时间为低, 即这部分的计算时间随 Δ 值的增大而减小。因此, 宁可选取较大的 Δ 值, 如使得接受率为 0.2 而非 0.5, 将拒受移动时所节省下来的时间用在更多的尝试移动次数上, 在总计算时间费用大致相同的情况下, 能更快地达到平衡。

该计算模拟通常是给定一系列的流体密度值, 计算出对关联函数 $g(r)$, 代入到 (2.3.4.2-6) 式中求状态方程。注意硬球体系的 Monte Carlo 算法 (2.3.4.3-1) 式是与温度无关的。当体系达到平衡后, 可以计算粒子位移的方均值 $\langle \Delta x^2 \rangle$, 用以表征粒子的有效扩散系数 D , 代入到 (1.4.1.1-9) 式中, 画出 ρD 与 ρ 的关系, 可以发现由低密度液相转为高密度时, D 值急剧降低, 即粒子很难发生移动, 转变为固相。该相变是高密度下多粒子体系强短程排斥力共同作用的结果。

2.3.4.4 Lennard-Jones 流体

Lennard-Jones 势 (2.3.4.1-2) 式是 van der Waals 相互作用势能最为熟知的表现形式, 它是一个连续势, 其中的两项分别描述排斥力和吸引力。在进行 Monte Carlo 模拟时, 和硬球势不同的是: 在粒子进行尝试移动后, 我们不再判断它是否与其它粒子重叠, 因为软球是允许重叠的而且没有球径的定义。这时需要计算粒子新空间构型中的能量变化, 即移动粒子与所有其它粒子相互作用势能和在移动前后的变化 ΔU , 再用随机数 ξ 判断条件 $\xi < \min[1, \exp(-\beta\Delta U)]$ 是否成立: 否, 则拒受; 是, 则接受。

以连续势进行相互作用的粒子体系需要进行一些特别考虑。因为模拟的粒子体系是给定的 N 和 V , 因此选定的有限空间体积边界将对计算产生影响, 在自由边界的三维 N 粒子体系中处于界面的粒子数正比于 $N^{-1/3}$, 例如在一个 10^3 个原子组成的简立方晶体中, 约有 49% 的原子位于界面上; 而若是 10^6 原子, 则比率降为 6%。但实际所能模拟的粒子数通常在 10^3 量级。处于边界上的粒子, 它仅对体积 V 内部的其它粒子有相互作用, 而丧失了对外部可以存在的粒子的相互作用。硬球势情形下, 由于势能形式是超短程截断的, 几乎可以不考虑边界效应。

因此, 我们借助于周期性边界条件将系统包围起来 (图 2.3.4.4-1), 将 N 粒子体系组成的单元当作无限重复周期点阵单元, 每个单元内有完全相同的粒子构型。由于相互作用距离原则上可以是无限远的, 一给定粒子将与无限周期体系中的所有粒子进行相互作用, 包括该粒子在其它单元中的映像。则粒子的总势能为

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i \neq j} u(|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|), \quad (2.3.4.4-1)$$

式中 L 是周期盒子边长, \mathbf{n} 是三个整数组成的矢量。理想长程势下, 需要将求和写成无限加和。实际上我们大多数考虑的是短程相互作用势如 LJ 势, 此时往往允许对所有的粒子间相互作用在超出一定的截断距离 r_c 后进行截断, 一个粒子仅与 r_c 距离内的粒子有作用。因此, 对于处于边界上的粒子, 只需考虑与包围体系的周围几个单元中的其它粒子的相互作用, 即可一定程度上消除有限粒子数和有限体积的边界效应。采用周期性的后果是, 可能产生与周期盒子边长相容的粒子数密度的起伏, 即起伏的最长波长为 $\lambda \sim L$ 。如果波长涨落是重要的话 (如在连续相变附近), 则应考虑到周期性边界条件导致的问题, 另外, 人们已经发现,

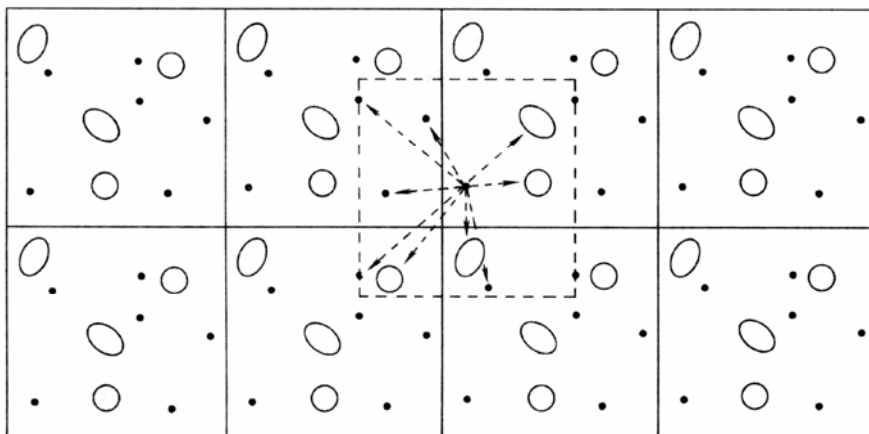


图 2.3.4.4-1 周期性边界条件。

周期性边界条件的另一个影响是, $g(r)$ 可以是非各向同性的。

对于连续势, u 当 $r \rightarrow \infty$ 时趋于 0, 但计算中我们不能考虑无限大的距离。特别是对于短程势, 势能随 r 的增大而很快地趋于 0, 可以将势能在某一截断距离 r_c 后进行截断, 即

$$u_c(r) = \begin{cases} u_{LJ}(r), & r \leq r_c, \\ 0, & r > r_c \end{cases}, \quad (2.3.4.4-2)$$

选择大的 r_c 值可以减小由截断造成的误差。当采用周期性边界条件后, $r_c \leq L/2$ 有特殊的意义, 因为只要考虑给定的粒子与它所处的盒子与周边盒子中粒子间的相互作用 (图 2.3.4.4-1 中的虚线盒子)。对于截断所丧失的一部分势能, 可以在总能中增加一尾部贡献来弥补此损失, 即

$$U = \sum_{i < j} u_c(r_{ij}) + N \Delta u^{tail}, \quad (2.3.4.4-3)$$

其中的一对粒子的尾部势能贡献为

$$\Delta u^{tail} = \frac{1}{2} \int_{r_c}^{\infty} \rho(r) u(r) 4\pi r^2 dr. \quad (2.3.4.4-4)$$

要使得该式是收敛的, $u(r)$ 应该比 r^3 衰减得更快, 对于 LJ 势是满足的, 但对于 Coulomb 势及偶极相互作用情形, 尾部校正发散, 必须直接考虑与所有周期盒子中粒子的相互作用, 因此需要采用其它特殊的算法。在 LJ 流体中, 可假定 $r > r_c$ 时 $\rho(r)$ 等于平均密度 ρ 。当截断距离为 2.5σ 时, LJ 势能值已衰减至阱深的 $1/60$, 但尾部贡献仍然是不可忽略的, 可以达到典型流体密度下粒子能量的 10%。

在 Monte Carlo 模拟中, 需要考虑截断势能的非连续变化对压强形成的一种脉冲贡献,

$$\Delta P^{imp} = \frac{8\pi}{3} \rho^2 \varepsilon \sigma^3 \left[\left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^3 \right], \quad (2.3.4.4-5)$$

对压强的尾部校正则为

$$\Delta P^{tail} = \frac{16\pi}{3} \rho^2 \varepsilon \sigma^3 \left[\frac{2}{3} \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^3 \right]. \quad (2.3.4.4-6)$$

和硬球势模拟一样, 为启动模拟必须进行构型的初始化配置。由于平衡态物性与初始条件无关, 原则上任意的初始条件都是允许的。如果模拟的是一特定的固体状态, 则按该晶体结构进行配置。如果是对液体进行模拟, 也可按任一简单的晶体结构如简立方来配置, 在液态的温度和密度下, 初始的固体结构是热力学不稳定结构, 在模拟开始后随即会融化。但是必须小心, 因为晶体结构虽然不是绝对稳定的, 也可能是亚稳的。因此对于接近于凝固曲线的液体不宜采用该初始构型, 可以用其它模拟较高温度和较低密度下液体的得到的最终构型作为该模拟的初始构型, 再将温度和密度调整到所需之值。对密度的调整是通过缩小或扩展空间体积的方式进行的, 这只要将所有空间坐标乘以一个适当的标度因子即可。

另外, 单位制的选择也很重要。通常在模拟中对各种物理量选用约化单位, 以 LJ 势为例, 基本单位设为: 长度单位 σ , 能量单位 ε , 质量单位 m 。由此基本单位得到其他物理量的单位, 如时间单位为 $\sigma\sqrt{m/\varepsilon}$, 在约化单位下, 物理量是无量纲量, 用*号表示后则为: $r^* = r/\sigma$, $u^* = u/\varepsilon$, $\rho^* = \rho\sigma^3$, $P^* = P\sigma^3/\varepsilon$, $T^* = kT/\varepsilon$ 。LJ 势的约化形式为:

$$u_{LJ}^*(r^*) = 4 \left[\frac{1}{r^{*12}} - \frac{1}{r^{*6}} \right]. \quad (2.3.4.4-7)$$

采用约化单位的原因是, 常规单位制下各种物理量不同取值的组合 (可以有无限种组合) 实际上在约化单位制下对应于相同的物理状态, 这在绝大多数计算机模拟的物理体系中均是如此。因此, 除非特别需要 (如粒子输运的模拟中), 否则物理量不取标准单位制下的数值。例如对于 LJ 模型的模拟, 在标准 SI 单位制下 60 K 和 840 kg/m^3 的氩原子体系与 112 K 和 1617 kg/m^3 的氩原子体系, 在约化单位制下则是相同的: $T^* = 0.5$, $\rho^* = 0.5$ 。另外一个理由是, 标准单位制下, 物理量的取值可以远大于或远小于 1, 在作浮点运算时可能产生溢出。而在约化单位制下, 物理量取值的量级为 1, 如果计算中出现量级非常大的值, 则能断定某处出现错误。在一个约化单位制下得到计算结果后, 总能将其转化成无限个标准单位制下的结果。

2.3.4.5 Verlet 列表

相互作用势能或作用力的计算是所有 Monte Carlo 模拟或分子动力学模拟中最耗时的部分。当处理一个有成对加和作用的模型体系时, 必须考虑一个粒子与所有其它粒子之间的相互作用。势能不截断时, 则有 $N(N-1)/2$ 个成对作用, 即使截断势能, 只计算 r_c 范围内粒子对间的势能, 也必须事先计算 $N(N-1)/2$ 个成对距离以判断哪些对可以进行相互作用。如果不采用任何技巧的话, 则计算量与 N^2 成正比。Verlet 列表等方法就是对此进行加速的算法, 可以使计算时间降至与 $N^{3/2}$ 成正比。

如果我们不去计算整个体系, 而只对某个粒子附近一个大于截断半径的区域内的粒子计数的话, 则将省去多余的对能量无贡献的计算。在 Verlet 列表法中, 引入另外一个截断半径 $r_v > r_c$, 在计算相互作用之前, 首先对每一个粒子都制作以该粒子位置为中心, 半径为 r_v 之内的其它所有粒子的列表 (图 2.3.4.5-1)。在计算其后的相互作用时, 对某个粒子只考虑它与其对应列表中的其它粒子之间的相互作用。至此, 我们并没有节省任何计算时间, 因为制作列表本身就需要计算 $N(N-1)/2$ 个成对距离, 只有在计算下一次的相互作用时才省时。如果某个粒子的尝试移动量小于 $r_v - r_c$, 则该粒子仍只对于 r_v 半径内的其它粒子有相互作用, 因此只需对相应列表中的其它粒子进行计算, 这个计算量是 N 级的; 否则必须更新列表, 这个计算量又是 N^2 级的。Verlet 列表既可以用于 Monte Carlo 模拟又可以用于分子动力学模拟, 但在实现上有一些小差别。在 Monte Carlo 模拟中, 对每一个粒子有一个完全的列表; 而在分子动力学模拟中, 因为处理的是粒子对之间的相互作用力, 对任意一对粒子, 只要其中一个粒子处于列表中即可。

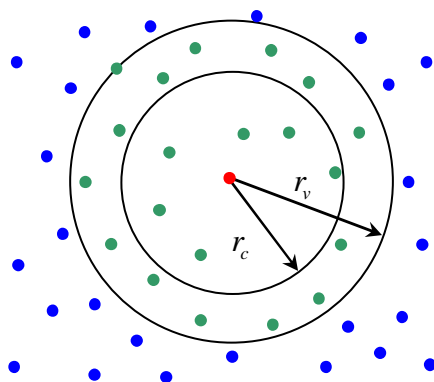


图 2.3.4.5-1 Verlet 列表法。考虑某一个粒子（红点），它与截断半径 r_c 之内的所有粒子有相互作用，对该粒子将半径 r_v 之内的所有粒子（绿点）列入表中。

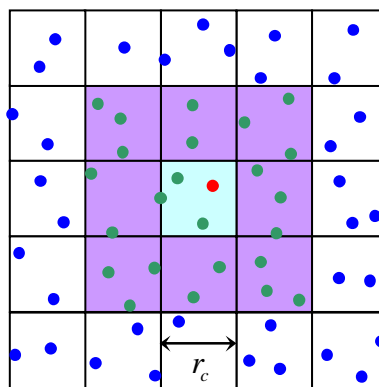


图 2.3.4.5-2 元胞列表法。考虑某一个粒子（红点），它与相同元胞（边长 r_c ）和近邻元胞之内的所有粒子有相互作用，对该粒子将所属元胞及周边元胞的所有粒子（绿点）列入表中。

前面提到的元胞列表也是另外一种加速方法，其计算量与 N 成正比。其算法是，将体系空间分成若干尺度等于或稍大于 r_c 的元胞，给定元胞中的一个粒子只与相同元胞和近邻元胞中的粒子发生相互作用（图 2.3.4.5-2）。将粒子分配到元胞的计算是与 N 成比例的运算，当粒子进行尝试移动后，它或者仍处于原元胞内，一切不变。或者改变元胞编号，旧元胞中消去一个粒子，新元胞中增加一个粒子。

我们可以比较 Verlet 列表法和元胞列表法的效率。三维情形下，Verlet 列表中需计算粒子间距的粒子数目为 $n_v = (4\pi/3)\rho r_v^3$ ，而元胞法中为 $n_u = 27\rho r_c^3$ ，代入通常对 LJ 势使用的参数值（ $r_c = 2.5\sigma$ ， $r_v = 2.7\sigma$ ），可知 $n_u > 4n_v$ ，Verlet 方法中需要计算的对距离数比元胞法要少 16 倍。因为粒子列表计算中，Verlet 方法正比于 N^2 而元胞列表法正比于 N ，因此将两种方法结合起来可以进一步加快计算速度，即用元胞列表来构建一个 Verlet 列表。

参考文献

- [1] D.P. Landau and K. Binder, A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics (Cambridge University Press, 2000) (统计物理和凝聚态物理领域众多前沿领域研究内容的综述和引论，适于研究生)。
- [2] G.N. Stocker, Thermodynamics and Statistical Mechanics (Springer, 1995) (该书有世界图书出版公司中国重印版，参考第九章中相变和真实气体部分)。
- [3] D. Frenkel and B. Smit, Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications (Elsevier, 1996) (中文译本: Frenkel & Smit (著), 汪文川 等 (译), 《分子模拟 - 从算法到应用》，化学工业出版社，2002年) (该书侧重经典粒子体系的 Monte Carlo 和分子动力学模拟，叙述详细)。
- [4] 阎守胜, 《固体物理基础》(第二版) (北京大学出版社, 2003年) (新版增加的第二部分中介绍了凝聚态物理研究的一些前沿领域基础)。

- [5] S. Kirkpatrick, Jr. C.D. Gelatt and M.P. Vecchi, Optimization by Simulated Annealing, Science 220, 671 (1983).



§2.4 量子 Monte Carlo 方法

量子力学中只有极少数的问题是可以严格求解的, 例如谐振子、氢原子、方势阱等问题, 绝大多数量子力学中的问题要么是没有严格解的, 要么需要其他技巧来进行某种近似程度上的解析计算, 如微扰论方法。除了解析方法之外, 人们已经发展了许多种数值方法用于处理大多数的量子问题, 这里我们只讨论基于 Monte Carlo 方法所产生的计算手法, 而另一类基于有限差分法的问题留待下一章讨论。

2.4.1 路径积分

量子力学的两种形式是 Schrodinger 的波动力学和 Heisenberg 的矩阵力学, 而 Feynman 在 40 年代又提出了量子力学的另一种理论形式, 称为路径积分。其核心是构造量子力学的传播子, 它包含了量子体系的全部信息。该理论将传播子与经典力学的 Hamilton 作用量相联系, 其优点是易于将非相对论推广到相对论形式, 因为作用量是相对论性不变量, 所以对于场量子化有其优越性。另外, 该理论可以统一处理含时和不含时问题。

2.4.1.1 量子力学回顾

量子力学中, 一个粒子的态是由随时间发展的波函数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 描述的, 通常它是一个复函数, 其模的平方 $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$ 正比于在 t 时刻发现该粒子处于 \mathbf{r} 点的几率, 因此波函数也称为几率幅。波函数满足随时间发展的量子力学的基本方程—Schrodinger 方程,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H}(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t), \quad (2.4.1.1-1)$$

其中的 \hat{H} 是 Hamilton 算符:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t), \quad (2.4.1.1-2)$$

第一项即为动能项, 其中的动量算符 $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla$, 第二项是势能。

对于自由粒子, $V(\mathbf{r}, t) = 0$ 。如果 $t = 0$ 时的波函数用平面波表示的话,

$$\Psi(\mathbf{r}, 0) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp(i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar), \quad (2.4.1.1-3)$$

(其中的比例系数是为了满足归一化条件, 即在单位体积中的几率和为 1),

$$\int |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} = 1, \quad (2.4.1.1-4)$$

则由方程 (2.4.1.1-1) 得到的在任意时刻 t 时的波函数为,

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \exp[i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)/\hbar]. \quad (2.4.1.1-5)$$

其中, $E = p^2/2m$ 为自由粒子的动能。

按照 Dirac 的左矢右矢 (bra-ket) 记号法, 波函数可写成抽象空间中的一个矢量, 态矢为 $|\Psi\rangle$ (右矢) 或 $\langle\Psi|$ (左矢)。类似于三维空间中的一个矢量 \mathbf{v} , 我们必须指定一个坐标系, 将态矢投影到坐标空间中去。作为 $|\Psi\rangle$ 中一特殊的分量, 定义坐标空间中的态矢 $|\mathbf{r}\rangle$, $\Psi(\mathbf{r}) = \langle\mathbf{r}|\Psi\rangle$ 是 $|\Psi\rangle$ 在 $|\mathbf{r}\rangle$ 上的投影, 为发现粒子处于 \mathbf{r} 的几率幅, 它的复共轭是 $\Psi^*(\mathbf{r}) = \langle\Psi|\mathbf{r}\rangle$ 。因此有正交关系式

$$\langle\mathbf{r}|\mathbf{r}'\rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.4.1.1-6)$$

由此式, 可得,

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \langle\mathbf{r}|\mathbf{r}'\rangle &= \int d\mathbf{r} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') |\mathbf{r}\rangle = |\mathbf{r}'\rangle \\ \int d\mathbf{r} \langle\mathbf{r}'|\mathbf{r}\rangle \langle\mathbf{r}| &= \int d\mathbf{r} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \langle\mathbf{r}| = \langle\mathbf{r}'| \end{aligned} \quad (2.4.1.1-7)$$

它可归纳为下面的完备关系式, 它是一算符表达式,

$$\int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \langle\mathbf{r}| = 1. \quad (2.4.1.1-8)$$

类似地, 用 $|\mathbf{p}\rangle$ 表示粒子具有动量 \mathbf{p} 的本征态, 在 $|\Psi\rangle$ 动量空间中的投影为 $\Psi(\mathbf{p}) = \langle\mathbf{p}|\Psi\rangle$, 动量空间和坐标空间是两种用于描述波函数的表象。同样也有正交和完备关系式,

$$\langle\mathbf{p}|\mathbf{p}'\rangle = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}'). \quad (2.4.1.1-9)$$

$$\int d\mathbf{p} |\mathbf{p}\rangle \langle\mathbf{p}| = 1. \quad (2.4.1.1-10)$$

两种表象之间的联系可由 (2.4.1.1-3) 式表示, 因为它正是具有动量 \mathbf{p} 的粒子的坐标空间中的表示,

$$\langle\mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle = (2\pi\hbar)^{-3/2} \exp(i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar), \quad (2.4.1.1-11)$$

因此, 波函数在坐标表象和动量表象中的变换关系为,

$$\langle\mathbf{r}|\Psi\rangle = \int d\mathbf{p} \langle\mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle \langle\mathbf{p}|\Psi\rangle = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int d\mathbf{p} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \langle\mathbf{p}|\Psi\rangle, \quad (2.4.1.1-12)$$

$$\langle\mathbf{p}|\Psi\rangle = \int d\mathbf{r} \langle\mathbf{p}|\mathbf{r}\rangle \langle\mathbf{r}|\Psi\rangle = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \langle\mathbf{r}|\Psi\rangle. \quad (2.4.1.1-13)$$

(2.4.1.1-12) 式是将 (2.4.1.1-8) 式直接插入 $\langle\mathbf{p}|$ 与 $|\Psi\rangle$ 之间得到的结果。显然, 上两式也是在两种坐标空间中的 Fourier 变换。

2.4.1.2 传播子

对于不含时的 Hamilton 量, 即 Schrodinger 方程式可写成为,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle, \quad (2.4.1.2-1)$$

在其后的 t 时刻，波函数的形式解为，

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-i\hat{H}t/\hbar} |\Psi(0)\rangle, \quad (2.4.1.2-2)$$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}'' | \Psi(t'') \rangle &= \langle \mathbf{r}'' | e^{-i\hat{H}(t''-t')/\hbar} | \Psi(t') \rangle \\ &= \int d\mathbf{r}' \langle \mathbf{r}'' | e^{-i\hat{H}(t''-t')/\hbar} | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | \Psi(t') \rangle, \end{aligned} \quad (2.4.1.2-3)$$

或直接写成

$$\Psi(\mathbf{r}'', t'') = \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r}'', t''; \mathbf{r}', t') \Psi(\mathbf{r}', t'), \quad (2.4.1.2-4)$$

其中的

$$G(\mathbf{r}'', t''; \mathbf{r}', t') = \langle \mathbf{r}'' | e^{-i\hat{H}(t''-t')/\hbar} | \mathbf{r}' \rangle, \quad (2.4.1.2-5)$$

称为传播子。它的物理含义是，如果粒子在初始时刻 $t=t'$ 时处于空间中 \mathbf{r}' 处，则 $G(\mathbf{r}'', t''; \mathbf{r}', t')$ 为其后的 $t'' > t'$ 时刻时处于 \mathbf{r}'' 点的几率幅。(2.4.1.2-4) 式表示它具有波函数的 Green 函数的性质。

在能量表象中，Hamilton 量的能量本征值为 E_n ，用本征态 $|n\rangle$ 为基矢，

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle, \quad (2.4.1.2-6)$$

同样有正交和完备式

$$\langle n | n' \rangle = \delta_{nn'}, \quad (2.4.1.2-7)$$

$$\sum_n |n\rangle \langle n| = 1. \quad (2.4.1.2-8)$$

记本征函数为

$$\psi_n(\mathbf{r}, t) = \langle \mathbf{r}, t | n \rangle = \psi_n(\mathbf{r}) e^{-iE_n t/\hbar}, \quad (2.4.1.2-9)$$

则 (2.4.1.2-5) 式成为，

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}'', t''; \mathbf{r}', t') &= \sum_{nn'} \langle \mathbf{r}'' | n \rangle \langle n | e^{-i\hat{H}(t''-t')/\hbar} | n' \rangle \langle n' | \mathbf{r}' \rangle \\ &= \sum_{nn'} \psi_n(\mathbf{r}'') e^{-iE_n(t''-t')/\hbar} \delta_{nn'} \psi_{n'}^*(\mathbf{r}') \\ &= \sum_n \psi_n(\mathbf{r}'', t'') \psi_n^*(\mathbf{r}', t') \end{aligned} \quad (2.4.1.2-10)$$

当 $t''=t'=t$ 时，(2.4.1.2-10) 式退化为 (2.4.1.1-6) 式，

$$G(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t) = \sum_n \psi_n(\mathbf{r}) \psi_n^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.4.1.2-11)$$

因此，如果我们知道了所有本征态就可以构造传播子。但是，通常这是难于办到的，因此 Feynman 提出了另一个解决问题的方法，即路径积分方法。

现在我们推导自由粒子的传播子，(2.4.1.2-5) 式中代入自由粒子的 Hamilton

量和波函数 (2.4.1.1-11) 式, 并积分后可得,

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}'', t''; \mathbf{r}', t') &= \int d\mathbf{p} \langle \mathbf{r}'' | e^{-i\hat{H}(t''-t')/\hbar} | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | \mathbf{r}' \rangle \\ &= \int d\mathbf{p} e^{-iE(\mathbf{p})(t''-t')/\hbar} \langle \mathbf{r}'' | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | \mathbf{r}' \rangle \\ &= (2\pi\hbar)^{-3} \int d\mathbf{p} e^{-ip^2(t''-t')/2m\hbar} e^{i\mathbf{p}(\mathbf{r}''-\mathbf{r}')/\hbar} \quad (2.4.1.2-12) \\ &= \left(\frac{m}{i2\pi\hbar(t''-t')} \right)^{3/2} \exp \left\{ \frac{im(\mathbf{r}''-\mathbf{r}')^2}{2\hbar(t''-t')} \right\} \end{aligned}$$

现在我们考虑上式中指数部分的意义。对于经典自由粒子, Lagrange 量 $L = T - V$ 是守恒量, $L = mv^2/2$, 因此作用量为

$$S(\mathbf{r}'', t''; \mathbf{r}', t') = \int_{t'}^{t''} L dt = \frac{1}{2} m \int_{t'}^{t''} \left(\frac{\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'}{t'' - t'} \right)^2 dt = \frac{m(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}')^2}{2(t'' - t')} \quad (2.4.1.2-13)$$

因此 (2.4.1.2-12) 式成为

$$G(\mathbf{r}'', t''; \mathbf{r}', t') = \left(\frac{m}{i2\pi\hbar(t''-t')} \right)^{3/2} \exp \{ iS(\mathbf{r}'', t''; \mathbf{r}', t')/\hbar \} \quad (2.4.1.2-14)$$

尽管该式是对自由粒子推导出的, 但这是一个一般形式, 如果粒子是在仅依赖于坐标的势场 $V(\mathbf{r})$ 中运动的话, 则传播子的形式就是 (2.4.1.2-14) 式, 唯一的差别是 Lagrange 量中必须含有势能。

2.4.1.3 路径积分

我们把粒子 $(\mathbf{r}', t') \rightarrow (\mathbf{r}'', t'')$ 的传播过程细分成 $(\mathbf{r}', t') \rightarrow (\mathbf{r}_1, t_1) \rightarrow (\mathbf{r}'', t'')$ 两步, 则有

$$\Psi(\mathbf{r}_1, t_1) = \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}', t') \Psi(\mathbf{r}', t') \quad (2.4.1.3-1)$$

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}'', t'') &= \int d\mathbf{r}_1 G(\mathbf{r}'', t''; \mathbf{r}_1, t_1) \Psi(\mathbf{r}_1, t_1) \\ &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}' G(\mathbf{r}'', t''; \mathbf{r}_1, t_1) G(\mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}', t') \Psi(\mathbf{r}', t') \end{aligned} \quad (2.4.1.3-2)$$

将该式与 (2.4.1.2-4) 式比较, 可得

$$G(\mathbf{r}'', t''; \mathbf{r}', t') = \int d\mathbf{r}_1 G(\mathbf{r}'', t''; \mathbf{r}_1, t_1) G(\mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}', t') \quad (2.4.1.3-3)$$

此为传播子的组合式。

我们还可以进一步细分, 将 $(\mathbf{r}', t') \rightarrow (\mathbf{r}'', t'')$ 的传播过程细分成 n 步 (图 2.4.1.3-1), 则有

$$G(\mathbf{r}'', t''; \mathbf{r}', t') = \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_{n-1} G(\mathbf{r}'', t''; \mathbf{r}_{n-1}, t_{n-1}) G(\mathbf{r}_{n-1}, t_{n-1}; \mathbf{r}_{n-2}, t_{n-2}) \cdots G(\mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}', t') \quad (2.4.1.3-4)$$

上式中的积分是对路径中各点所有可能的取值进行的。对传播的每一段 $[k, k+1]$,

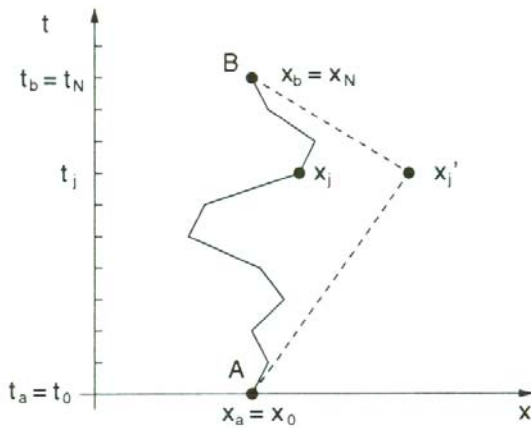


图2.4.1.3-1 时间取离散变量时的粒子在时空中的轨迹,虚线是只分两步的情形,实线是分为 N 步的情形,某一时刻 t_j 对应了相应的位置 x_j 。

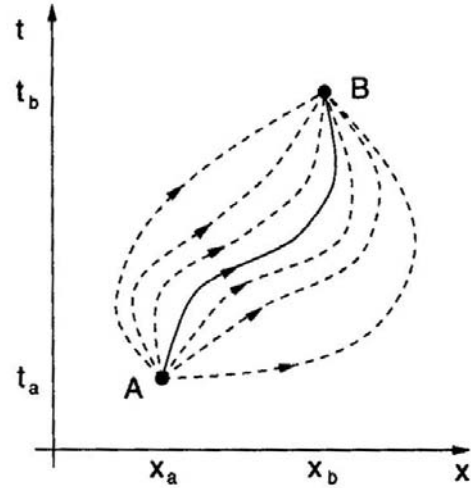


图2.4.1.3-2 量子粒子在两点之间所走的几条可能路径,实线代表粒子的经典最小作用量路径,经典粒子在出发前就已经预知那条路径是作用量极小的。

(2.4.1.2-14) 式均成立, 其中的 S 是经典作用量,

$$G(\mathbf{r}_{k+1}, t_{k+1}; \mathbf{r}_k, t_k) = \left(\frac{m}{i2\pi\hbar\Delta t} \right)^{3/2} \exp\{iS(\mathbf{r}_{k+1}, t_{k+1}; \mathbf{r}_k, t_k)/\hbar\}, \quad (2.4.1.3-5)$$

$$S(\mathbf{r}_{k+1}, t_{k+1}; \mathbf{r}_k, t_k) = \int_{t_k}^{t_{k+1}} L dt. \quad (2.4.1.3-6)$$

其中 $(\mathbf{r}_0, t_0) = (\mathbf{r}', t')$, $(\mathbf{r}_n, t_n) = (\mathbf{r}'', t'')$, 将它们代入(2.4.1.3-4)后得,

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}'', t''; \mathbf{r}', t') &= Z^{-1} \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_{n-1} \prod_{k=0}^{n-1} \exp[iS(\mathbf{r}_{k+1}, t_{k+1}; \mathbf{r}_k, t_k)/\hbar] \\ &= Z^{-1} \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_{n-1} \exp\left[i \sum_{k=0}^{n-1} S(\mathbf{r}_{k+1}, t_{k+1}; \mathbf{r}_k, t_k) / \hbar \right] \\ &= Z^{-1} \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_{n-1} \exp\left[iS(\mathbf{r}'', t''; \mathbf{r}_{n-1}, t_{n-1}; \cdots; \mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}', t') / \hbar \right] \end{aligned} \quad (2.4.1.3-7)$$

式中的归一化常数用 Z 表示, 以便于将它在形式上相比于统计力学的配分函数。

现在我们讨论(2.4.1.3-7)式的物理意义。将它作形式上的简化后, 我们得到 $A \rightarrow B$ 的传播子

$$G(B, A) = C \sum_{\text{所有路径}} \exp\{iS[\mathbf{r}(t)]/\hbar\}, \quad S[\mathbf{r}(t)] = \int_{t_a}^{t_b} L(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}, t) dt, \quad (2.4.1.3-8)$$

其中的作用量积分是沿着路径 $\mathbf{r}(t)$ 进行的, 但是路径是包括所有可能取的路径, 而非象经典力学中那样取的是作用量为最小的路径。由于所有可能的路径是连续变化的, 所以(2.4.1.3-8)式的求和等价于对所有连续变化的路径进行积分, 即为(2.4.1.3-7)式, 这就是路径积分名称的由来。

按照Feynman的思想, 微观粒子取各种可能的路径(图2.4.1.3-2), 各条路径对传播子的贡献是相同的, 但是由于每条路径给出的几率幅的相位不同, 而发现粒子在终点 B 的几率 $P(A \rightarrow B) = |G(B, A)|^2$ 将因各条路径的相位叠加造成微观粒

子的干涉效果。对于宏观粒子，即在 $\hbar \rightarrow 0$ 的极限下，两条路径之间的相位差可以很大，即 $\delta S/\hbar \gg 1$ ，因此它们是相消的，除非是在 S 取最小值附近的路径，它们是相干叠加的，因此宏观粒子总是沿最小作用量所取的路径，这就是经典力学的 Hamilton 最小作用量原理。

(2.4.1.3-7) 式指出，用路径积分求解量子力学问题有两个优势：一是式中只有经典作用量，不出现算符和波函数，一般来说便于求解。而用常规的含时 Schrodinger 偏微分方程的话，通常是难于严格求解的，因此要用微扰法。但是对相互作用很强的情形，微扰法失效，而路径积分法是仅可能采用的少数方法之一。二是作用量积分可以用非常小的时间间隔 Δt 进行，在此小时间内，积分值等于被积函数的平均值乘以 Δt 而仍然具有足够高的精度，因此计算步骤被大大简化了，这就有可能计算很复杂的相互作用问题，如量子色动力学中的夸克问题。

2.4.1.4 Monte Carlo 路径积分

由 (2.4.1.3-7) 式可以看出，理论上对积分有贡献的路径可能是无以数计的。为了达到很好的精度，我们要求 n 很大，在 $n \rightarrow \infty$ 时，路径数目为无穷多。因此，按照 Ising 模型的 Monte Carlo 模拟思路，这时我们要对这些路径进行重要抽样，沿有限的路径条数对重要的物理量取平均值。当系统达到平衡态时，围绕平均值的热涨落就是在时空中围绕经典轨迹的 Feynman 量子涨落。

定义虚时间 $\tau = it$ ，(2.4.1.3-6) 式成为，

$$S(\mathbf{r}_{k+1}, -i\tau_{k+1}; \mathbf{r}_k, -i\tau_k) = -i \int_{\tau_k}^{\tau_{k+1}} L d\tau, \quad (2.4.1.4-1)$$

式中的 Lagrange 量在虚时间代换下为，

$$L = T - V = \frac{m}{2} \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt} \right)^2 - V(\mathbf{r}) = -\frac{m}{2} \left(\frac{d\mathbf{r}}{d\tau} \right)^2 - V(\mathbf{r}) = -E(\mathbf{r}, \tau). \quad (2.4.1.4-2)$$

对于小的虚时间间隔 $\Delta\tau = i\Delta t$ ，作用量积分可写成

$$S(\mathbf{r}_{k+1}, -i\tau_{k+1}; \mathbf{r}_k, -i\tau_k) = -i \int_{\tau_k}^{\tau_{k+1}} [-E(\mathbf{r}, \tau)] d\tau \approx i\bar{E}(\mathbf{r}_{k+1}, \tau_{k+1}; \mathbf{r}_k, \tau_k) \Delta\tau. \quad (2.4.1.4-3)$$

(2.4.1.3-7) 式中的作用量积分变为

$$\begin{aligned} S(\mathbf{r}''', \tau'''; \mathbf{r}_{n-1}, \tau_{n-1}; \cdots; \mathbf{r}', \tau') &= \sum_{k=0}^{n-1} S(\mathbf{r}_{k+1}, \tau_{k+1}; \mathbf{r}_k, \tau_k) \\ &\approx i\Delta\tau \bar{E}(\mathbf{r}''', \tau'''; \mathbf{r}_{n-1}, \tau_{n-1}; \cdots; \mathbf{r}', \tau') = i\Delta\tau \sum_{k=0}^{n-1} \bar{E}(\mathbf{r}_{k+1}, \tau_{k+1}; \mathbf{r}_k, \tau_k) \end{aligned} \quad (2.4.1.4-4)$$

故 (2.4.1.3-7) 式变为，

$$G(\mathbf{r}''', -i\tau'''; \mathbf{r}', -i\tau') = Z^{-1} \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_{n-1} \exp \left[-\bar{E}(\mathbf{r}''', \tau'''; \mathbf{r}_{n-1}, \tau_{n-1}; \cdots; \mathbf{r}', \tau') \Delta\tau / \hbar \right]. \quad (2.4.1.4-5)$$

这样，我们同样得到了 Boltzmann 分布。与 Ising 模型相比较，Boltzmann 分布中的温度因子现在等价于 $k_B T \rightarrow \hbar / \Delta\tau$ 。 $\Delta\tau \rightarrow 0$ 的极限相当于高温极限。由

于分布中的指数因子, 许多路径对积分的贡献很小。其主要贡献的是虚时间下能量极小的路径(对应于实时间下作用量极小的经典轨迹)。用 Monte Carlo 方法计算时, 我们将时空离散化, 形成格子点阵, 在此点阵上先构造一条初始路径。然后根据 Metropolis 抽样法, 变形该路径, 计算路径变形前后的能量差, 如果能量减小的话, 则接受该路径, 否则只以部分几率接受。能否快速达到平衡态与初始的路径选择有关, 显然, 如果我们能猜出经典路径的话是一个较好的选择。

在 (2.4.1.2-10) 式中代入 $t' = 0$, $t'' = -i\tau$ 后有,

$$G(\mathbf{r}'', -i\tau; \mathbf{r}', 0) = \sum_n \psi_n(\mathbf{r}'') \psi_n^*(\mathbf{r}') e^{-E_n \tau}. \quad (2.4.1.4-6)$$

因此当时间 τ 很大时, 只有基态才对传播子有贡献。反过来说, 基态可用传播子表示出来,

$$|\psi_0(\mathbf{r})|^2 = \lim_{\tau \rightarrow \infty} G(\mathbf{r}, -i\tau; \mathbf{r}, 0) e^{E_0 \tau}, \quad (2.4.1.4-7)$$

计算出传播子就可以得到基态波函数的几率分布。注意上式中的传播子的空间路径是由 \mathbf{r} 点出发再回到 \mathbf{r} 点的。上式中要求的 $\tau \rightarrow \infty$ 的极限使得我们要对长虚时间(与特征时间 $\hbar/\Delta E$ 相比较)下行走的路径进行积分。

2.4.1.5 一维谐振子

一维谐振子是可以严格求解的模型, 因此这里采用谐振子模型仅仅是为了具体说明计算步骤。一维谐振子的势能是,

$$V = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2. \quad (2.4.1.5-1)$$

定义两个无量纲量, 长度量 η 和时间量 ξ :

$$x = \eta \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}, \quad \tau = \frac{\xi}{\omega} \quad (2.4.1.5-2)$$

因为这里用 ω^{-1} 为时间单位, 因此动能项可写成,

$$T = \frac{1}{2} m \left(\frac{x_{k+1} - x_k}{\tau_{k+1} - \tau_k} \right)^2 = \frac{1}{2} m \omega^2 \left(\frac{x_{k+1} - x_k}{\Delta \xi} \right)^2, \quad (2.4.1.5-3)$$

作用量积分 (2.4.1.4-4) 式可写成,

$$\begin{aligned} S(\mathbf{r}_{k+1}, -i\tau_{k+1}; \mathbf{r}_k, -i\tau_k) &\approx i\bar{E}(\mathbf{r}_{k+1}, \tau_{k+1}; \mathbf{r}_k, \tau_k) \Delta \tau \\ &= i\Delta \tau \left\{ \frac{1}{2} m \omega^2 \left(\frac{x_{k+1} - x_k}{\Delta \xi} \right)^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 \left(\frac{x_{k+1} + x_k}{2} \right)^2 \right\}. \quad (2.4.1.5-4) \\ &= i \frac{\hbar \Delta \xi}{2} \left\{ \left(\frac{\eta_{k+1} - \eta_k}{\Delta \xi} \right)^2 + \frac{1}{4} (\eta_{k+1} + \eta_k)^2 \right\} \end{aligned}$$

其中 $\Delta \tau = \Delta \xi / \omega$,

$$|\psi_0(\eta)|^2 \approx G(\eta, -i\tau; \eta, 0) e^{E_0 \tau} = \frac{e^{E_0 \tau}}{Z} \int d\eta_1 \cdots d\eta_{n-1} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \Delta \xi \bar{E}(\eta, \eta_1 \cdots \eta_{n-1}, \eta) \right\},$$

(2.4.1.5-5)

将空间坐标分成格点, $\eta_k = m_k \Delta \eta$, 记 $\eta_0 = \eta_n = \eta$

$$\begin{aligned} \bar{E}(\eta_0, \eta_1 \cdots \eta_{n-1}, \eta_n) &= \sum_{k=0}^{n-1} \left\{ \left(\frac{\eta_{k+1} - \eta_k}{\Delta \xi} \right)^2 + \frac{1}{4} (\eta_{k+1} + \eta_k)^2 \right\} \\ &= (\Delta \eta)^2 \sum_{k=0}^{n-1} \left\{ \left(\frac{m_{k+1} - m_k}{\Delta \xi} \right)^2 + \frac{1}{4} (m_{k+1} + m_k)^2 \right\}. \end{aligned} \quad (2.4.1.5-6)$$

现在, 我们将一个粒子的量子力学问题转化成了 n 个“原子”环链的统计力学问题, 给定的 n 个“原子”坐标值 $(\eta_0, \eta_1, \cdots, \eta_{n-1}, \eta_0)$ 形成一条粒子的行走的路径, 该路径对系综平均的贡献是 $\exp\{-\Delta \xi \bar{E}(\eta, \eta_1 \cdots \eta_{n-1}, \eta)/2\}$, 但是要注意到, 对于按 Metropolis 重要抽样法产生的路径, 该因子已经包含在路径的产生权重上了, 因此每条产生后的路径对系综平均的贡献是单位 1。

在计算 $|\psi_0(\eta)|^2$ 时, 需要逐一对空间点 η 的每个取值, 重复路径积分的模拟计算, 这样才能得到一条离散的 $|\psi_0(\eta)|^2$ 曲线, 如此这般的计算是相当耗时的。为了提高效率, 我们可以从 (2.4.1.5-5) 式本身的特点出发发展一个技巧。式中, 为计算 η_0 点的波函数 $|\psi_0(\eta_0)|^2$, 构造了一条闭合路径 $(\eta_0, \eta_1 \cdots \eta_{n-1}, \eta_0)$, 其中的起始点和终点位于同一点 η_0 。同样, 我们可以在这同一条路径上将起点移到 η_1 , 而系统的能量 (2.4.1.5-6) 式在此移动下是保持不变的, 因此该路径对 $|\psi_0(\eta_1)|^2$ 也有等价的贡献, 于是, 由一条路径 $(\eta_0, \eta_1 \cdots \eta_{n-1}, \eta_0)$ 可以求出曲线 $|\psi_0(\eta)|^2$ 上 n 个点 $\eta = \eta_0, \eta_1, \cdots, \eta_{n-1}$ 对应的贡献 (=1), 相当于对一条路径计算了 n 个点。

在按 Metropolis 方法计算各条路径的积分时, 原则上它是和 Ising 模型改变自旋构型的做法相同, 构型相当于路径, 单个自旋相当于路径中的坐标值。由于有约束条件, 即起点和终点必须相同, 故要有效地改变路径, 不是去构造一条完整的新路径, 而是在 Monte Carlo 的每一步中改变路径中的某一个 η 值。随机选择 $(\eta_1 \cdots \eta_{n-1})$ 中的一点 k , 它的坐标值变化为步长 $\Delta \eta$ 乘以常量 δ , 即 $\eta_k \rightarrow \eta_k + \delta \Delta \eta$, 或 $m_k \rightarrow m_k + \delta$ 。考虑到坐标值可以变大也可以变小, 因此 δ 应可正可负, 可以采用另外一个随机数来决定每次改变坐标值时 δ 的符号 (最简单的选取是 η_k 变一个步长, 即 $\delta = \pm 1$, 能保证起点与终点重合)。

在坐标变化后, 需要计算能量的变化, 考虑到 k 点与它前后两点的联系, 由 (2.4.1.5-6) 式可得,

$$\begin{aligned} \Delta_k \bar{E} &= \left(\frac{\Delta \eta}{\Delta \xi} \right)^2 \left[(m_{k+1} - m_k - \delta)^2 - (m_{k+1} - m_k)^2 + (m_k + \delta - m_{k-1})^2 - (m_k - m_{k-1})^2 \right] \\ &\quad + \left(\frac{\Delta \eta}{2} \right)^2 \left[(m_{k+1} + m_k + \delta)^2 - (m_{k+1} + m_k)^2 + (m_k + \delta + m_{k-1})^2 - (m_k + m_{k-1})^2 \right]. \end{aligned} \quad (2.4.1.5-7)$$

该试探路径被接受的几率为

$$r = \exp\{-\Delta \xi \Delta_k \bar{E}/2\}. \quad (2.4.1.5-8)$$

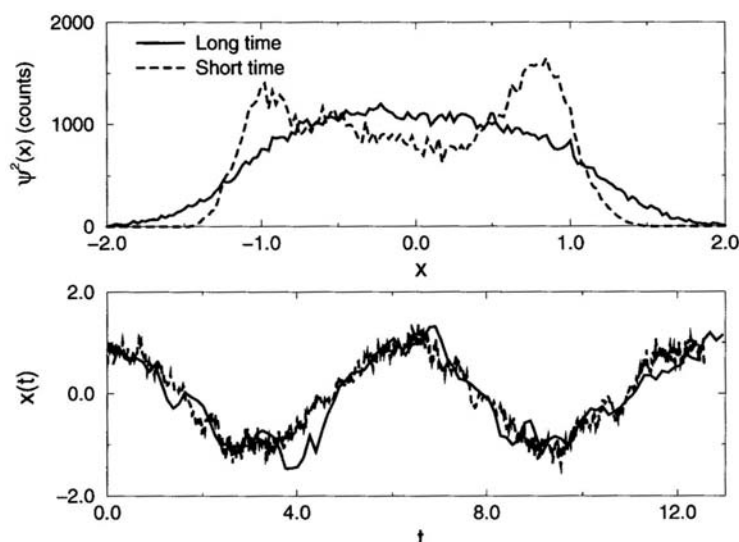


图2.4.1.5-1 由路径积分计算出的一个谐振子的基态波函数和位置随时间的变化。虚线是短时间($\tau=2T$)下的计算,实线是长时间($\tau=20T$)下的计算结果,其中周期 $T=2\pi$ 。

$r > 1$ 时接受, 否则产生一随机数 R , 当 $R < r$ 时接受。接受时对 $|\psi_0(\eta)|^2$ 上的1个点 $\eta = \eta_k + \delta$ 加1, 不接受时对原来的路径上的 n 个点 $\eta = \eta_0, \eta_1, \dots, \eta_{n-1}$ 同时加1。

模拟之前首先要设定初始参数, 即总时间 τ , 时间分割数目 n ($\Delta\tau = \tau/n$), 坐标增量 $\Delta\eta$ 。模拟开始时要取一条初始路径, 我们可以任取一种路径开始, 然后经过相当步骤的模拟以“热化”轨迹。模拟最后要对 $|\psi_0(\eta)|^2$ 进行归一化处理。认为基态波函数是实函数, 即忽略相位因子后可得波函数,

$$\psi_0(x) = \sqrt{|\psi_0(x)|^2}。 \quad (2.4.1.5-9)$$

基态能量可由Hamilton算符的期待值得到,

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi_0^* \left(-\frac{d^2}{dx^2} + x^2 \right) \psi_0。 \quad (2.4.1.5-10)$$

其中在数值计算二阶微分时需要用差分公式,

$$\frac{d^2 f}{dx^2} = \frac{f(x-\Delta x) + f(x+\Delta x) - 2f(x)}{(\Delta x)^2}。 \quad (2.4.1.5-11)$$

理论上, 要求基态波函数计算的是对 $\tau \rightarrow \infty$ 时的情形, 但实际上只能取有限值, 因此小时间下的计算结果更似激发态, 只有当 τ 在20个经典振动周期以上时的结果才是谐振子的基态波函数 (图2.4.1.5-1), 它是Gauss型函数,

$$\psi_0(\eta) = \pi^{-1/4} \exp(-\eta^2/2)。 \quad (2.4.1.5-12)$$

图2.4.1.5-1中所示的量子路径在经典路径附近进行涨落, 这个涨落是因为按照Metropolis方法, 允许有一定几率的路径是取能量增加的。如果我们只允许路径的选取是往低能走的话, 在达到平衡态后, 必然处于虚时间中能量最低或实时间下的最小作用量路径状态, 轨迹 $x(t)$ 一定是个经典的三角函数形式。但是, 如此这般就消灭了粒子的量子行为! 因为量子效应就是围绕经典轨迹附近的涨落。

2.4.2 变分法

Monte Carlo方法可用于模拟经典和量子的多体体系,本节中我们在变分法的框架下对Metropolis方法的应用作更为直接的推广。量子体系的解决方法可以有几种,如上面所讲的路径积分法,有限差分法以及求解相应的本征值矩阵方法。变分法的重点是在求多粒子体系的基态能和波函数,已经成功地应用于液氦、电子气、小分子等研究领域。

2.4.2.1 变分原理

我们从最一般的量子多体体系开始讨论,设体系中有多个相同的粒子处在外势场 U 中,它们之间通过势能 V 进行相互作用,该体系的Hamilton量是,

$$\hat{H} = \sum_{i=1} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(\mathbf{r}_i) \right] + \sum_{i>j} V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j). \quad (2.4.2.1-1)$$

一般来说相互作用势只依赖于两个粒子之间的距离,即 $V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = V(r_{ij})$ 。

我们可以把该体系不含时的Schrodinger方程形式上写成,

$$\hat{H}\Psi_n(\mathbf{R}) = E_n\Psi_n(\mathbf{R}), \quad (2.4.2.1-2)$$

其中 $\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$, $\Psi_n(\mathbf{R})$ 和 E_n 分别是 \hat{H} 的本征波函数和本征值。由于有粒子间的相互作用势,该方程对于两个以上的粒子来说就很难找到严格的解析解。因此,我们需要用近似方法来求解。

变分原理是说,任意一个态的能量期待值都要大于基态能。因此我们可以引入一个基态波函数的试探解,用选定的包含了试探参数因子的一种特定函数形式 $\Phi(\mathbf{R}|\alpha)$ 来对基态波函数 $\Psi_0(\mathbf{R})$ 作逼近。对各种变分参数 $\{\alpha\} = (\alpha_1, \alpha_2, \dots)$ 的选择,都有不等式

$$E(\alpha) = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = \frac{\int d\mathbf{R} \Phi^* \hat{H} \Phi}{\int d\mathbf{R} \Phi^* \Phi} \geq E_0. \quad (2.4.2.1-3)$$

该式可以这样来证明:将 $\Phi(\mathbf{R})$ 按本征态 $\Psi_n(\mathbf{R})$ 进行展开,

$$\Phi(\mathbf{R}|\alpha) = \sum_n a_n(\alpha) \Psi_n(\mathbf{R}), \quad (2.4.2.1-4)$$

并且所选的 $\Phi(\mathbf{R})$ 和 $\Psi_n(\mathbf{R})$ 一样满足相同的边界条件。将上式代入(2.4.2.1-3)式中,由于 $E_n \geq E_0$,因此有

$$E(\alpha) = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = \frac{\sum_{nm} a_n^* a_m \langle \Psi_n | \hat{H} | \Psi_m \rangle}{\sum_{nm} a_n^* a_m \langle \Psi_n | \Psi_m \rangle} = \frac{\sum_n E_n |a_n|^2}{\sum_n |a_n|^2} \geq E_0. \quad (2.4.2.1-5)$$

故求解波函数满足的微分方程问题化成了极值问题,最接近于基态的波函数必须使得能量有极小值。将变分参数看成是Euler-Langrange方程中的独立变量,即有

$$\frac{\delta E(\boldsymbol{\alpha})}{\delta \alpha_i} = 0, \quad i=1,2,\dots \quad (2.4.2.1-6)$$

现在将 (2.4.2.1-3) 式改写成,

$$E(\boldsymbol{\alpha}) = \frac{\int d\mathbf{R} \Phi^*(\mathbf{R}|\boldsymbol{\alpha}) \hat{H} \Phi(\mathbf{R}|\boldsymbol{\alpha})}{\int d\mathbf{R} |\Phi(\mathbf{R}|\boldsymbol{\alpha})|^2} = \frac{\int d\mathbf{R} |\Phi|^2 [\Phi^{-1} \hat{H} \Phi]}{\int d\mathbf{R} |\Phi|^2} = \int p(\mathbf{R}|\boldsymbol{\alpha}) \varepsilon(\mathbf{R}|\boldsymbol{\alpha}) d\mathbf{R}, \quad (2.4.2.1-7)$$

其中的

$$p(\mathbf{R}|\boldsymbol{\alpha}) = \frac{|\Phi(\mathbf{R}|\boldsymbol{\alpha})|^2}{\int d\mathbf{R}' |\Phi(\mathbf{R}'|\boldsymbol{\alpha})|^2}, \quad (2.4.2.1-8)$$

可认为是构型 $\{\boldsymbol{\alpha}\}$ 中的几率密度分布函数,

$$\varepsilon(\mathbf{R}|\boldsymbol{\alpha}) = \Phi^{-1}(\mathbf{R}|\boldsymbol{\alpha}) \hat{H} \Phi(\mathbf{R}|\boldsymbol{\alpha}) \quad (2.4.2.1-9)$$

则是该构型中的局域能量。因此, 在给定的参数 $\{\boldsymbol{\alpha}\}$ 下可以得到能量的期待值, 而用 Monte Carlo 方法则求对应于最小能量期待值的 $\Phi(\mathbf{R}|\boldsymbol{\alpha})$ 。

变分法与通常的重要抽样 Monte Carlo 方法有别的是: 变分法中的抽样不允许能量增大, 只能减小; 而重要抽样中允许能量增大时仍有一定的接受几率。因此, 变分法相当于低温极限 ($T=0$) 下的重要抽样 Monte Carlo 方法。

2.4.2.2 单粒子的模拟步骤

对于单粒子, 经常不是给定含参数 $\{\boldsymbol{\alpha}\}$ 试探解 $\Phi(\mathbf{R}|\boldsymbol{\alpha})$ 的形式以求最佳参数值, 而是直接用 Monte Carlo 方法求波函数 $\Phi(\mathbf{r})$, 这时 Metropolis 方法中的构型就是指 $\{\mathbf{r}\}$ 。我们要求试探解 $\Phi(\mathbf{r})$ 是归一化的, 因此按照 (2.4.2.1-8) 式, 只要构型 $\{\mathbf{r}\} = (\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)})$ 是根据几率密度 $p(\mathbf{r}) = |\Phi(\mathbf{r})|^2$ 抽样得到的, 构型的能量平均值即为,

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \varepsilon(\mathbf{r}^{(i)}). \quad (2.4.2.2-1)$$

因此, Monte Carlo 模拟步骤为: 1、首先在离散的空间点阵 $\{\mathbf{r}_i\} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$ 上构造一个初始波函数的试探解 $\Phi^{(0)}(\mathbf{r}) = \{\Phi^{(0)}(\mathbf{r}_i)\}$, 得到分布密度函数 $p^{(0)}(\mathbf{r}) = |\Phi^{(0)}(\mathbf{r})|^2$; 2、以此几率分布抽样得到坐标 $\{\mathbf{r}^{(i)}\} = (\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}, \dots, \mathbf{r}^{(N)})$ (注意它不是原来的点阵 $\{\mathbf{r}_i\}$, 如选取 $\{\mathbf{r}_i\}$ 是空间均匀分割的离散点阵, 而 $\{\mathbf{r}^{(i)}\}$ 同样是离散点阵, 但它一般不是均匀分布的, 在 $p^{(0)}(\mathbf{r})$ 有较大值附近的点数较密); 3、由 (2.4.2.2-1) 式得到该构型的能量平均值 $\bar{\varepsilon}^{(0)}$, 其中由 (2.4.2.1-9) 式计算局域能量时需要用微分的差分公式, 如一维时的 (2.4.1.5-11) 式。对于非均匀分割的 $\mathbf{r}^{(i)}$ 还需要进行插值; 4、随机选取一点 $\mathbf{r}^{(k)}$, 使 $\Phi^{(0)}(\mathbf{r}^{(k)})$ 的值在一个小范围 $\pm \delta\Phi$ 内变化, $\Phi^{(1)}(\mathbf{r}^{(k)}) = \Phi^{(0)}(\mathbf{r}^{(k)}) \pm \delta\Phi$, 变化量 $\delta\Phi$ 是自定的一个小量, 符号是随机选取的, 由此形成一个新的试探解; 5、重复上面的 2-3 步, 判断新构型下的能量平均值是增加还是降低。降低时接受该试探解, 增加时拒绝该解, 返回到第 4

步重新寻找试探解。

另外一种相似的模拟步骤是：1、首先在离散的空间点阵 $\{\mathbf{r}_i\}$ 上构造一个初始波函数试探解 $\Phi^{(0)}(\mathbf{r}) = \{\Phi^{(0)}(\mathbf{r}_i)\}$, ($i=1,2,\dots,N$)，由 (2.4.2.1-7) 式计算它对应的能量；2、从点阵中随机抽出一一点 \mathbf{r}_k ，使 $\Phi^{(0)}(\mathbf{r}_k)$ 的值在一个小范围内 $\pm\delta\Phi$ 变化， $\Phi^{(1)}(\mathbf{r}_k) = \Phi^{(0)}(\mathbf{r}_k) \pm \delta\Phi$ ；3、将试探解的波函数代入到 (2.4.2.1-7) 式中计算能量是增加还是降低。降低时接受该试探解，增加时拒绝该解，返回到第2步重新寻找试探解。该方法比上面的要简单，省略了由分布密度函数抽样求构型及对构型的能量平均等步骤。显然，如果初始试探解就是严格的基态波函数的话，则得到的能量期待值就是能量最低的基态能，任何其后的 Monte Carlo 调整波函数的步骤都将被拒绝。因此，选择合理的初始波函数有助于快速得到解，但最终解不依赖于初始解的具体选择。

2.4.2.3 单粒子：一维和二维

现在我们以单个处在外势场中的粒子为例来说明具体的模拟步骤。首先考虑一维 Lennard-Jones 势，

$$V(x) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{x} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{x} \right)^6 \right], \quad (x > 0). \quad (2.4.2.3-1)$$

该势能有个能量极小值，因此可以期望基态波函数也是局域在此附近。对于基态波函数，我们总是认为它是正的实函数。因此，仅在极小值的附近 $[a,b]$ 构造一个初始解，最简单的是取常数，即

$$\begin{aligned} \Phi^{(0)}(x_i) &= c, \quad (i=1,2,\dots,N) \\ x_i &= a + i\Delta x, \quad \Delta x = (b-a)/N \end{aligned} \quad (2.4.2.3-2)$$

从点阵中随机抽出一一点 x_k ，得试探解 $\Phi^{(1)}(x_k) = \Phi^{(0)}(x_k) \pm \delta\Phi$ ，由上述的第二种模拟步骤求试探解是否被接受。注意，由于每一步波函数 $\Phi^{(n)}(x_k)$ 要进行归一化处理，当试探解被拒绝时要保证返回归一化处理之前的原来的波函数 $\Phi^{(n-1)}(x_k)$ 。

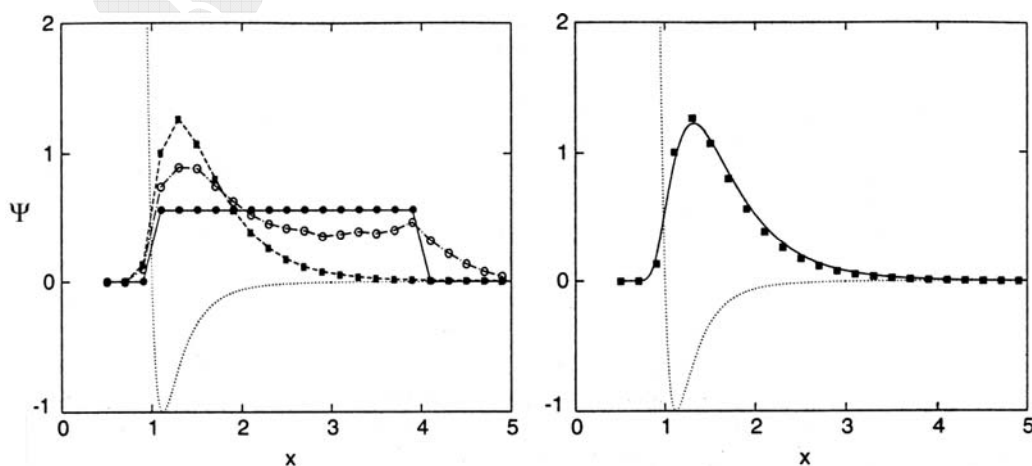


图2.4.2.3-1(左): 变分不同阶段时的试探波函数: 实心圆点连接的直线是初始解, 中间阶段的解是空心圆点, 最后阶段的解是实心方块点。虚线显示势能; (右): 变分法与匹配法(实线)的比较。

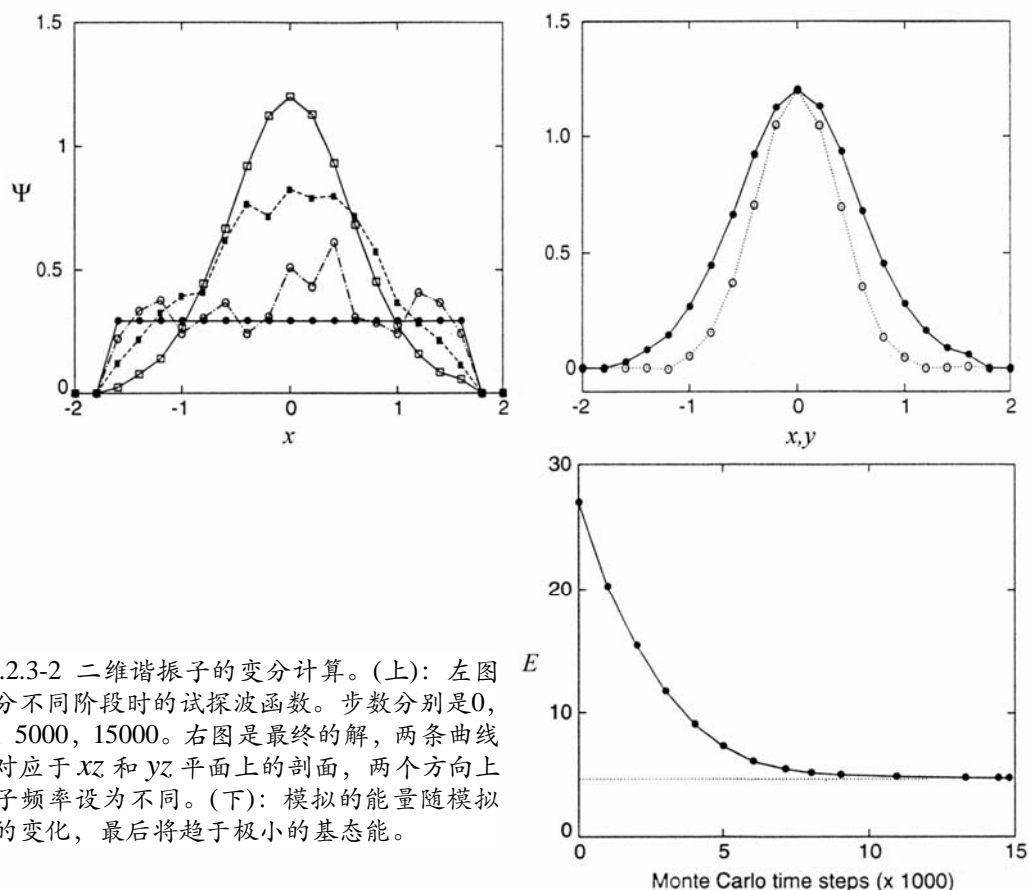


图2.4.2.3-2 二维谐振子的变分计算。(上): 左图是变分不同阶段时的试探波函数。步数分别是0, 2000, 5000, 15000。右图是最终的解, 两条曲线分别对应于 xz 和 yz 平面上的剖面, 两个方向上的振子频率设为不同。(下): 模拟的能量随模拟步数的变化, 最后将趋于极小的基态能。

图2.4.2.3-1显示模拟计算结果 (其中的参数选取是 $\sigma=1, \varepsilon=10$), 当模拟步数较少时, 基态波函数有较大的涨落, 而当经过大量的Monte Carlo调整波函数的试探步数之后, 其解趋于严格解, 此时的基态能 $E_0 = -2.18$ 。

另外一个例子是二维的谐振子,

$$V(x, y) = \frac{1}{2} m \omega_x^2 x^2 + \frac{1}{2} m \omega_y^2 y^2. \quad (2.4.2.3-3)$$

此时Schrodinger方程可分离变量, 变成两个一维谐振子问题, 因此可以严格求解。变分法得到的数值解可以与解析式进行比较。

将 x 和 y 轴进行分割, 分割的步长分别是 Δx 和 Δy , 在 $[-N\Delta x, N\Delta x]$ 和 $[-N\Delta y, N\Delta y]$ 区间内构造一个网格点阵 ($x_i = i\Delta x, y_j = j\Delta y$) 上的试探波函数 Φ_{ij} , 最简单的还是取常数。因此总共有 $(2N+1)^2$ 个格点, 按上述Monte Carlo步骤, 从中任选一点进行波函数的调整。

图2.4.2.3-2中显示了最后得到的波函数, 其曲线形式类似于解析解的Gauss函数。最后的能量也和解析解接近一致, 误差主要来源于格子大小的选择。

由于平面上有 $(2N+1)^2$ 个格点需要调整, 高精度计算需要大数目的点数, 但同时也降低了计算速度。为了提高计算效率, 除了选择适当的初始波函数外, 还可以在算法上作改进。对于该问题, 它的边界条件要求当 $x, y = \pm\infty$ 时 $\Phi = 0$, 显然, 数值计算中只可能取有限大小的坐标值, 因此边界坐标值取得越大, 在同样的分割尺寸下格点数就越多。但是, 边界越远, 边界附近的波函数也越不重要。在上面的计算中, 我们对于所有 $(2N+1)^2$ 个格点是按等同地位随机选取的, 更好

的办法是根据其值的大小确定调整的几率。因此，我们可以采用舍选抽样法用两个随机数选取待调整的一个格点。另外，还可以将波函数用本征函数展开，如用不同宽度的 Gauss 函数展开，Monte Carlo 方法则变为确定最佳展开系数的问题。

2.4.2.4 H₂ 分子

现在我们讨论一个简单的多粒子体系—H₂分子，它有两个质子和两个电子，由于质子的质量远比电子大，认为相应的运动速度也较慢。质子间的势能是它们的静电相互作用势加上电子的基态能，即

$$U(s) = \frac{e^2}{s} + E_0(s), \quad (2.4.2.4-1)$$

这里的 s 是质子之间的间距。电子的能量本征值满足 Schrodinger 方程，

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + V(s) \right] \Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s) = E_0(s) \Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s), \quad (2.4.2.4-2)$$

其中的相互作用势为，

$$V(s) = -e^2 \left[\frac{1}{r_{1L}} + \frac{1}{r_{2L}} + \frac{1}{r_{1R}} + \frac{1}{r_{2R}} \right] + \frac{e^2}{r_{12}}. \quad (2.4.2.4-3)$$

这里我们用 L 和 R 分别表示处在左边和右边的两个质子，它们之间联线的中点设为坐标系原点，1和2表示两个电子。假设两个电子已经处在反对称自旋态，基态波函数在电子交换坐标 \mathbf{r}_1 和 \mathbf{r}_2 下是对称的。我们的问题是，求解对应于每个 s 值下分子的基态能和波函数，相应的坐标变量有6个。然后得到分子的势能 $U(s)$ ，它有一个最小值，势能曲线的形式决定了分子光谱。

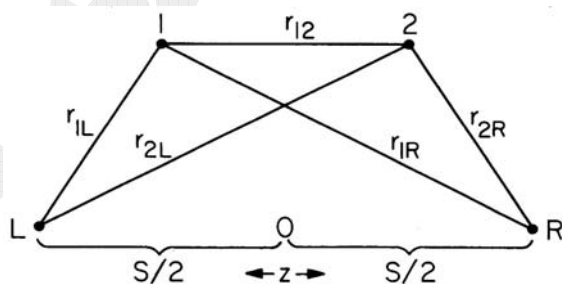


图2.4.2.4-1 H₂分子中质子和电子的坐标。

设分子轨道的波函数形式是，

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi(\mathbf{r}_1)\varphi(\mathbf{r}_2)f(r_{12}), \quad (2.4.2.4-4)$$

头两项是围绕两个质子运动的单电子波函数，可以选择它的形式是，

$$\varphi(\mathbf{r}_i) = \exp(-r_{iL}/a) + \exp(-r_{iR}/a), \quad (2.4.2.4-5)$$

其中 a 是待定的变分参数。对于函数 f ，希望它的形式满足：当 r_{12} 小时它也小，当 r_{12} 大时它为一个常数，因此选择，

$$f(r) = \exp\left[\frac{r}{\alpha(1+\beta r)}\right], \quad (2.4.2.4-6)$$

α 和 β 也是变分参数。但是由于 Coulomb 势能项在距离 $r \rightarrow 0$ 是发散的，为了保

证局域能量的变化是平滑和有限的，可以推得常数 α 和 a 之间存在一个关系，这样待定的变分参数是 a 和 β 。和上面的单粒子情形相比较，这个计算中不是要调整波函数，而是要调节变分参数，其模拟的步骤基本相同。

参考文献

- [1] J.M. Thijssen, Computational Physics (Cambridge University Press, 1999) (第十二章，量子 Monte Carlo 方法)。

第三章 有限差分方法

求解常微分方程和偏微分方程是物理学中最常见的问题, 而用数值计算方法求方程的解已经是一个发展得相当成熟的领域, 这样的方法主要有有限差分和有限元方法。除了物理学的问题以外, 数值方法在工程和气象等众多研究领域中也得到广泛应用, 由于数值求解微分方程的课题众多, 本章中只能涉及针对物理学中一些重要内容所采用的主要普适的方法。对一些标准的微分方程形式, 人们已经开发了相应的程序库和软件包。

§3.1 线性微分方程

3.1.1 微分方程的分类

3.1.1.1 偏微分方程的类型

微分方程是表达物理量、它对其变量的导数以及变量之间的一个关系。只有一个变量的情形是常微分方程, 多个变量下是偏微分方程。如有两个独立变量时, 二阶偏微分方程的一般形式是,

$$a \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + b \frac{\partial^2 \phi}{\partial x \partial y} + c \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + d \frac{\partial \phi}{\partial x} + e \frac{\partial \phi}{\partial y} + f \phi + g = 0, \quad (3.1.1.1-1)$$

其中的系数 a, b, c, d, e, f, g 可以是独立变量 x 和 y 的函数。如果 $b^2 < 4ac$, 称为椭圆形偏微分方程, $b^2 = 4ac$ 是抛物线型, $b^2 > 4ac$ 双曲线型。例如, 波动方程

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = 0, \quad (3.1.1.1-2)$$

是双曲线型, 而二维的Poisson方程,

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} = -\rho(x, y), \quad (3.1.1.1-3)$$

是椭圆形。抛物线型方程的例子是扩散方程,

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + S(x, t). \quad (3.1.1.1-4)$$

在数值计算中, 方程类型之间的差别不是那么重要。

在(3.1.1.1-1)式中, 我们假定了系数 a, b, c, d, e, f, g 不包含 ϕ 及其高阶导数(否则方程就不是二阶的), 这是线性的偏微分方程, 否则就是非线性的偏微分方程。在很大的程度上, 方程的数值解法要视方程的阶数和是否线性而定。

3.1.1.2 初始值和边界值

微分方程还可以用初始值问题和边界值问题进行分类, 对于数值计算来说, 这两类之间的差别最为重要。这是因为, 初始值问题中, 我们是在起始端给定函数值, 然后计算在后续各点的函数值。而在边界值问题中, 我们是给函数加了限

制条件, 要求它在始端和终端必须是一定的值。这些问题中, 物理学中的时间变量和空间变量是等同看待的, 它们的不同是物理含义不同, 但用数学的数值方法处理它们时, 它们的地位是等价的, 因此, 初始值问题不一定就必定是含时的, 而边界值就是指空间问题。我们之所以考虑初始值问题和边界值问题的差异, 主要是它们对解所加的限制条件的区别。某些偏微分方程是混合型的, 即对某个变量是初始值型的, 而对另外的变量则是边界值型的。

例如, 对于谐振子的运动,

$$\frac{d^2\phi}{dt^2} + \omega^2\phi = 0. \quad (3.1.1.2-1)$$

这里只有一个变量, 是时间 t , 我们要找在时间段 $[t_0, t_N]$ 的解。因为它是一个二阶微分方程, 需要给定两个初始条件以确定解中的常数。如果指定 $t = t_0$ 时的 ϕ 和一阶导数 ϕ' 的话, 这就是初始值问题。如果给出的两个条件是 $t = t_0$ 和 $t = t_N$ 时的 ϕ 值的话, 它就是边界值问题。

3.1.2 初始值问题

3.1.2.1 有限差分

在有限差分法解微分方程的过程中, 独立变量是取离散值的, 我们将连续变量的微分方程化成离散变量网格中的差分方程, 以初始值或边界值确定每个网格点上的函数值。其具体做法是, 首先将微分方程离散化, 然后求解差分方程组。

对于一个变量的常微分方程, 如以步长 $h = \Delta x = (b-a)/N$ 将 x 轴上的区间 $[a, b]$ 等间距分割成 N 等分, 则在第 n 个格点可以构造差值, $\phi_{n+1} - \phi_n$, $\phi_n - \phi_{n-1}$ 和 $\phi_{n+1} - \phi_{n-1}$, 分别称为一阶向前、向后和中心差分。由于

$$\phi_{n+1} = \phi_n + h\phi'(x_n) + \frac{h^2}{2!}\phi''(x_n) + \frac{h^3}{3!}\phi^{(3)}(x_n) + \dots; \quad (3.1.2.1-1)$$

$$\phi_{n-1} = \phi_n - h\phi'(x_n) + \frac{h^2}{2!}\phi''(x_n) - \frac{h^3}{3!}\phi^{(3)}(x_n) + \dots, \quad (3.1.2.1-2)$$

两式相减和相加后分别得,

$$\phi'(x_n) \approx \frac{\phi_n - \phi_{n-1}}{h} \approx \frac{\phi_{n+1} - \phi_n}{h} \approx \frac{\phi_{n+1} - \phi_{n-1}}{2h}; \quad (3.1.2.1-3)$$

$$\phi''(x_n) \approx \frac{\phi_{n+1} + \phi_{n-1} - 2\phi_n}{h^2}. \quad (3.1.2.1-4)$$

将微分的差分表示代换到微分方程中即可得到差分方程。

对于偏微分方程, 我们需要在构造网格面 (二维、2个变量) 或格点阵 (三维), 其构造方式与变量的坐标系或边界形状有关。如对于圆形边界, 自然用极坐标系下的等角度和等径距比较好, 对于方形边界, 则采用等边长正方形分割, 若两个变量分别是时间和坐标的话, 则等时间间隔和等空间间距分割相当于二维平面上的矩形分割。因此, 对于函数 $\phi(x, y)$, (3.1.2.1-1) - (3.1.2.1-4) 式中的

导数应该换成对 x 和对 y 的偏微分, 如

$$\begin{aligned}\nabla^2\phi(x,y) &= \frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\phi}{\partial y^2} \approx \frac{\phi_{m+1,n} + \phi_{m-1,n} - 2\phi_{m,n}}{h^2} + \frac{\phi_{m,n+1} + \phi_{m,n-1} - 2\phi_{m,n}}{h^2} \\ &= (\phi_{m+1,n} + \phi_{m-1,n} + \phi_{m,n+1} + \phi_{m,n-1} - 4\phi_{m,n})/h^2\end{aligned}\quad (3.1.2.1-5)$$

3.1.2.2 Euler 法

求解初始值问题的最简单的方法是Euler折线法, 即简单地用(3.1.2.1-3) - (3.1.2.1-4)式代换进微分方程即可, 虽然它的精度有限, 因而很少使用, 但这个方法反映了初始值问题的基本思想。例如, 对于常微分方程 $\phi' = f(\phi, x)$, Euler折线公式是,

$$\phi_{n+1} \approx \phi_n + hf(\phi_n, x_n) = \phi_n + hf_n, \quad (3.1.2.2-1)$$

它也可以被看成是简单地将微分方程两端进行积分后得到的,

$$\phi_{n+1} = \phi_n + \int_{x_n}^{x_{n+1}} dx f(\phi, x) \approx \phi_n + hf(\phi_n, x_n). \quad (3.1.2.2-2)$$

该式中的 f 也可以用 x_{n+1} 点处的值, 得到后退的Euler公式,

$$\phi_{n+1} = \phi_n + \int_{x_n}^{x_{n+1}} dx f(\phi, x) \approx \phi_n + hf(\phi_{n+1}, x_{n+1}). \quad (3.1.2.2-3)$$

(3.1.2.2-2)与(3.1.2.2-3)式有重要的差别: 因为(3.1.2.2-2)式中只有左边有 ϕ_{n+1} , 称它为显式的, 即向前差分Euler法。而(3.1.2.2-3)式左右两边均有 ϕ_{n+1} , 称它是隐式的, 即向后差分Euler法, 通常必须用迭代的方法求解关于 ϕ_{n+1} 的非线性方程。隐式法尽管效率很低, 但它比显式法稳定。

例如, 对于谐振子的方程(3.1.1.2-1)式, 可得

$$\phi_{n+1} + \phi_{n-1} - (2 - h^2\omega^2)\phi_n = 0. \quad (3.1.2.2-4)$$

因此由 ϕ_{n-1} 和 ϕ_n 可以算出 ϕ_{n+1} 。对于它的初始值, 我们给定 $\phi_0 \equiv \phi(t=0) = 1$, 以及 $\phi'(t=0) = 0$ 。由于第二个条件, 有 $\phi_1 \approx \phi_0 = 1$, 将此式代入到(3.1.2.2-4)式后就得到以后各个时刻的 ϕ_2, ϕ_3, \dots 。

对于扩散方程(3.1.1.1-4)式, 设时间分割间隔为 τ , 空间间隔为 h , 记 $\phi(x_m, t_n) = \phi_{m,n}$, 离散化后得

$$\phi_{m,n+1} = \phi_{m,n} + (D\tau/h^2)[\phi_{m+1,n} + \phi_{m-1,n} - 2\phi_{m,n}] + \tau S_{m,n}. \quad (3.1.2.2-5)$$

求解该方程时需要知道初始值 $\phi(x, 0)$, 即对每个 m 值都知道 $\phi_{m,0}$, 因此可以由方程陆续地求出 $\phi_{m,1}, \phi_{m,2}, \dots$ 。值得注意的是, 当 $2D\tau > h^2$ 时, 该算法是不稳定的。

在数字计算时, 误差主要来源于两个方面。一是舍入误差, 初始值问题中的误差会逐渐积累, 特别是对于小 h 或大 N 值时, 每步中的舍入误差累计后不再是忽略不计的。更重要的误差是截断误差, 这是因为我们在(3.1.2.1-3)式中

用两点间的差值近似了导数, 忽略了 h^2 以上的高阶项。通常当 $h \rightarrow 0$ 时, 这个截断误差是很小的, 但是 ϕ' 的变化值或 ϕ'' 值较大时可能导致计算结果偏离真值, 这时我们说结果是不稳定的。控制计算误差使其不能恶性增长是计算方法的稳定性理论所考虑的中心问题。

3.1.2.3 多步法

为了提高计算的准确性, 应该在近似的公式中包含 h^2 项。在 (3.1.2.2-1) 式中, ϕ_{n+1} 只依赖于 ϕ_n , 这是单步法。将 f 作插值

$$f \approx \frac{(x-x_{n-1})}{h} f_n - \frac{(x-x_n)}{h} f_{n-1}, \quad (3.1.2.3-1)$$

代入到积分表达式后得Adams两步法公式,

$$\phi_{n+1} = \phi_n + h \left(\frac{3}{2} f_n - \frac{1}{2} f_{n-1} \right). \quad (3.1.2.3-2)$$

更一般地在多步法中, 第 $n+k$ 点的值是之前的 k 个点的函数,

$$\phi_{n+k} = a_0 \phi_n + a_1 \phi_{n+1} + \cdots + a_{k-1} \phi_{n+k-1} + hF(\phi_n, x_n; \phi_{n+1}, x_{n+1}; \cdots; \phi_{n+k}, x_{n+k}), \quad (3.1.2.3-3)$$

其中 a_0, \cdots, a_{k-1} 是系数, F 是某一已知的函数。当它用前面 k 个格点的值表示出来时是线性多步法

$$F(\phi_n, x_n; \phi_{n+1}, x_{n+1}; \cdots; \phi_{n+k}, x_{n+k}) = \sum_{i=0}^k \beta_i f_{n+i}. \quad (3.1.2.3-4)$$

如果 $\beta_k \neq 0$, 差分方程式 (3.1.2.2-2) 式右边也包含有 ϕ_{n+k} 项, 这时方程式是隐式的。

3.1.2.4 蛙跳法

Euler法中, 截断误差是 $O(h)$ 。采用更为对称的中心差分 (即蛙跳) 法可使截断误差降为 $O(h^2)$ 。由 (3.1.2.1-3) 式,

$$\phi'(x_n) = \frac{\phi_{n+1} - \phi_{n-1}}{2h} + O(h^2), \quad (3.1.2.4-1)$$

可得

$$\phi_{n+1} = \phi_{n-1} + 2hf(\phi_n, x_n). \quad (3.1.2.4-2)$$

3.1.2.5 预报-校正法

对于常微分方程还有其它若干高精度的方法。预报-校正法也是有限差分法, 其最简单形式包含有为“预报”的向前Euler法和随后对预报结果进行修正补值的“校正”方法。它与Verlet算法结合起来就是分子动力学中积分求解运动方程的最常用算法。

第一步是预报步, 由显式Euler公式给出 ϕ 在 x_{n+1} 处的第一个预报值 ϕ_{n+1}^* ,

$$\phi_{n+1}^* = \phi_n + hf(\phi_n, x_n). \quad (3.1.2.5-1)$$

第二步是用隐式Euler公式给出 ϕ_{n+1}^* 进行修正,

$$\phi_{n+1} = \phi_n + hf(\phi_{n+1}^*, x_{n+1}). \quad (3.1.2.5-2)$$

如果反复多次使用第二步, 则该方法就变成了迭代计算, 它并不改变有限差分法的阶数, 称为迭代预报-校正法:

$$\begin{aligned} & \phi_{n+1}^* = \phi_n + hf(\phi_n, x_n) \\ \text{repeat} \left\{ \begin{aligned} & \phi_{n+1} = \phi_n + hf(\phi_{n+1}^*, x_{n+1}). \\ & \phi_{n+1}^* = \phi_{n+1} \end{aligned} \right. \end{aligned} \quad (3.1.2.5-3)$$

3.1.2.6 Crank-Nicholson 法

Crank-Nicholson方法是一种二阶有限差分法, 它是对 x_n 和 x_{n+1} 的 f 函数求平均, 即将差分中一点的显式表示用显式和隐式的线性组合表示,

$$\phi_{n+1} = \phi_n + \frac{h}{2}(f_n + f_{n+1}), \quad (3.1.2.6-1)$$

这一方法相当于一半 x 间隔在 x_n 处确定的导数上, 另一半在 x_{n+1} 处确定的导数上, 相当于梯形法则。

如对于扩散方程 (3.1.1.1-4) 式, 取扩散系数 D 为常数, 源 $S=0$, 通常的差分方程是,

$$\phi_{m,n+1} - \phi_{m,n} = D \frac{\tau}{h^2} (\phi_{m+1,n} + \phi_{m-1,n} - 2\phi_{m,n}), \quad (3.1.2.6-2)$$

它是显式的, 而按照Crank-Nicholson方法, 差分方程则变为,

$$\phi_{m,n+1} - \phi_{m,n} = D \frac{\tau}{h^2} \left\{ \frac{(\phi_{m+1,n} + \phi_{m-1,n} - 2\phi_{m,n})}{2} + \frac{(\phi_{m+1,n+1} + \phi_{m-1,n+1} - 2\phi_{m,n+1})}{2} \right\}. \quad (3.1.2.6-3)$$

Crank-Nicholson方法也可以变为预报-校正法, 其中, ϕ_{n+1}^* 的第一个预报值由显式Euler公式给出, 第二个预报值可利用Crank-Nicholson步的平均化得到,

$$\begin{aligned} & \phi_{n+1}^* = \phi_n + hf(\phi_n, x_n) \\ \text{repeat} \left\{ \begin{aligned} & \phi_{n+1} = \phi_n + \frac{h}{2} [f(\phi_n, x_n) + f(\phi_{n+1}^*, x_{n+1})]. \\ & \phi_{n+1}^* = \phi_{n+1} \end{aligned} \right. \end{aligned} \quad (3.1.2.6-4)$$

3.1.2.7 Runge-Kutta 法

由显式Euler方法和Crank-Nicholson方法组合而成的迭代预报-校正法即为Runge-Kutta方法。或者, 也可将上述的Crank-Nicholson法看成是广义Runge-Kutta方法的一种特殊二阶情形, 事实上, 所有以Euler法为基础的方法都归类为推广

的Runge-Kutta方法。

Crank-Nicholson法的二阶Runge-Kutta公式(3.1.2.6-4)式可以改写为,

$$\begin{cases} \phi_{n+1} = \phi_n + \frac{h}{2}(F_1 + F_2) \\ F_1 = f(\phi_n, x_n) \\ F_2 = f(\phi_n + hF_1, x_n + h) \end{cases}, \quad (3.1.2.6-4)$$

函数 F 的通式为,

$$F_n = f[\phi_n + h(A_{n1}F_1 + A_{n2}F_2 + \cdots + A_{nm-1}F_{n-1}), x_n + a_n h] \quad (n=1, \dots, \theta), \quad (3.1.2.6-5)$$

其中, a 和 A 是系数, θ 是Runge-Kutta方法的近似阶数。

(3.1.2.6-5)式同Taylor公式相似,可以把 $\phi_{n+1} - \phi_n$ 按级数展开,系数 a 和 A 可以通过级数展开式代替其中的函数值而导出,通过比较两种形式的系数得到一个线性方程组,再求解该方程组即可。因此,Taylor展开式的阶数即为Runge-Kutta方法的阶数。由此得到常用的四阶Runge-Kutta公式:

$$\begin{cases} \phi_{n+1} = \phi_n + \frac{h}{6}(F_1 + 2F_2 + 2F_3 + F_4) \\ F_1 = f(\phi_n, x_n) \\ F_2 = f\left(\phi_n + \frac{h}{2}F_1, x_n + \frac{h}{2}\right) \\ F_3 = f\left(\phi_n + \frac{h}{2}F_2, x_n + \frac{h}{2}\right) \\ F_4 = f(\phi_n + hF_3, x_n + h) \end{cases}. \quad (3.1.2.6-6)$$

Runge-Kutta方法的好处在于步长是可变的,但其劣势是因为每一步积分都要算四次 f 函数,如在分子动力学中积分多粒子体系的Newton方程时,力的计算要占用大量的计算时间,因此效率较低。

3.1.2.8 Verlet 法

Verlet方法是专用于积分如下形式的二阶微分方程的,

$$\ddot{x} = f[x(t), t], \quad (3.1.2.8-1)$$

由于其简单性和稳定性,常用于分子动力学中(为此目的将变量改写成: $\phi \rightarrow x$, $x \rightarrow t$)。它是三阶Stomer算法,最早由Verlet在分子动力学中采用,故称为Verlet算法。该方法的步长一定,每步只需计算一次 f 函数。将 x 在 t 附近作Taylor展开,

$$x(t+h) = x(t) + h\dot{x}(t) + \frac{1}{2}h^2\ddot{x}(t) + \frac{1}{3!}h^3\ddot{\ddot{x}}(t) + O(h^4); \quad (3.1.2.8-2)$$

$$x(t-h) = x(t) - h\dot{x}(t) + \frac{1}{2}h^2\ddot{x}(t) - \frac{1}{3!}h^3\ddot{\ddot{x}}(t) + O(h^4). \quad (3.1.2.8-3)$$

相加后得,

$$x(t+h) = 2x(t) - x(t-h) + h^2 f(x, t) + O(h^4), \quad (3.1.2.8-3)$$

因此, 只要知道前两个点 $x(t-h)$ 和 $x(t)$ 的坐标, 即可得到后一点 $x(t+h)$ 的坐标。如果已知初始位置 $x(0)$ 和初始速度 $v(0)$, 则第二个坐标点可以近似为

$$x(h) = x(0) + v(0)h + \frac{h^2}{2} f[x(0), 0] + O(h^3). \quad (3.1.2.8-4)$$

例如, 用 Verlet 方法求解谐振子运动方程 $\ddot{x} = -Cx$:

$$x(t+h) = 2x(t) - x(t-h) - h^2 Cx(t), \quad (3.1.2.8-5)$$

该式的解析解 (非微分方程的严格解) 可以写成 $x(t) = \exp(i\omega t)$ 的形式, ω 需要满足条件

$$2 - 2\cos(\omega h) = h^2 C, \quad (3.1.2.8-6)$$

如果 $h^2 C > 4$, ω 是虚数, 则解是不稳定的。虽然实际计算时我们采用的步长 h 通常足够小不至于出现这种情况, 但是这里还是有必要提醒注意稳定度问题, 特别是积分二阶常微分方程时通常都可化为一组耦合的谐振方程。

3.1.2.9 Numerov 法

Numerov 方法是专用于积分如下形式的二阶微分方程的,

$$\ddot{x} = f(t)x(t), \quad (3.1.2.9-1)$$

定态 Shrodinger 方程即为一例。Numerov 方法利用该方程的特殊形式使得四阶项相消, 这和 Verlet 法类似 (由此我们仍采用 Verlet 法中变量的写法), 不过得到的算法精确至 $O(h^6)$ 。和 Verlet 方法中类似, 将 x 展开至 h^6 阶, 有

$$x(t+h) = 2x(t) - x(t-h) + h^2 f(x, t) + \frac{1}{12} h^4 x^{(4)}(t) + \frac{1}{360} h^6 x^{(6)}(t) + O(h^8), \quad (3.1.2.9-2)$$

由于高阶导数 $x^{(4)}$ 和 $x^{(6)}$ 未知, 因此还不能直接使用该方程。现在作一变量代换, $y(t) = [1 - h^2 f(t)/12]x(t)$, 该方程化为

$$y(t+h) = 2y(t) - y(t-h) + h^2 f(x, t)x + O(h^6), \quad (3.1.2.9-3)$$

通过对 y 的积分, 即用前两点计算后一点的方法, 可以得到准确至 $O(h^6)$ 的 x 。

3.1.3 Schrodinger 方程

3.1.3.1 量子力学的差分方程

现在我们应用有限差分方法于量子力学中的粒子在时空中的传播问题。空间中有一势场 $V(\mathbf{r})$, 粒子从一起始位置以波包的形式开始运动, 当波包运动至势场附近, 波包将产生分离, 部分穿过势场, 部分被反射回来。这是一个求解含时的 Schrodinger 方程的问题, 为讨论简便, 我们只考虑一维情形,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x,t) + V(x) \Psi(x,t). \quad (3.1.3.1-1)$$

在 t 时刻, 波函数的形式解为

$$\Psi(x,t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar} \Psi(x,0), \quad (3.1.3.1-2)$$

它很难计算, 但由此说明在每一小段时间间隔 τ 内有,

$$\Psi(x,t+\tau) = e^{-i\hat{H}\tau/\hbar} \Psi(x,t). \quad (3.1.3.1-3)$$

该式与 (3.1.3.1-2) 式比较, 其优点是对很小的 τ 值, 指数中可以进行展开, 并只取到一阶项,

$$\Psi(x,t+\tau) \approx \left(1 - i\hat{H}\tau/\hbar\right) \Psi(x,t) = \left\{1 + \tau \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \tau \frac{i}{\hbar} V(x)\right\} \Psi(x,t). \quad (3.1.3.1-4)$$

而如要用 (3.1.3.1-2) 式对时间进行展开的话, 则必须取高阶项, 则 Hamilton 算符中的高阶微分和动能算符与势能不可对易性将使得数值计算公式很难写出。将时空离散化, x 轴以步长 h 分割, 时间 t 以 τ 分割, 记 $\Psi_{m,n} = \Psi(mh, n\tau)$, 则 (3.1.3.1-1) 或 (3.1.3.1-4) 式的差分方程为,

$$\Psi_{m,n+1} = \Psi_{m,n} + \tau \frac{i\hbar}{2m} \frac{\Psi_{m+1,n} + \Psi_{m-1,n} - 2\Psi_{m,n}}{h^2} - \tau \frac{i}{\hbar} V_m \Psi_{m,n}. \quad (3.1.3.1-5)$$

对空间中每一点给定了初始值 $\Psi_{m,0}$, 原则上可以陆续地计算出 $\Psi_{m,1}, \Psi_{m,2}, \dots$ 。但是, 由于忽略了 τ 的高阶项, 该差分方程是不稳定的。

奇妙的是, 如果将 (3.1.3.1-3) 式按时光倒流的方式写出的话,

$$\Psi(x,t) = e^{i\hat{H}\tau/\hbar} \Psi(x,t+\tau), \quad (3.1.3.1-6)$$

由此得到的差分方程式,

$$\Psi_{m,n} = \Psi_{m,n+1} - \tau \frac{i\hbar}{2m} \frac{\Psi_{m+1,n+1} + \Psi_{m-1,n+1} - 2\Psi_{m,n+1}}{h^2} + \tau \frac{i}{\hbar} V_m \Psi_{m,n+1}, \quad (3.1.3.1-7)$$

则是稳定的。但不幸的是, 它是一个隐式的方程, 不易简单地由 $\Psi_{m,n}$ 得到 $\Psi_{m,n+1}$, 必须通过矩阵才能反解出 $\Psi_{m,n+1}$ 。更为重要的一个问题是, (3.1.3.1-5) 式和 (3.1.3.1-7) 式都不能保证在每一时刻波函数的归一化要求,

$$\int dx |\Psi(x,t)|^2 = \sum_m |\Psi_{m,n}|^2 h = 1. \quad (3.1.3.1-8)$$

因此, 必须设计满足归一化要求的差分方程。

将 (3.1.3.1-3) 式中的指数算符写成 Cayley 形式,

$$\exp(-i\tau \hat{H}/\hbar) \approx \frac{1 - i\hat{H}\tau/2\hbar}{1 + i\hat{H}\tau/2\hbar}. \quad (3.1.3.1-9)$$

它是酉正算符 ($U^+U = 1$), 可以保证任意时间下波函数的归一性,

$$\int dx |\Psi(x, t + \tau)|^2 = \int dx \Psi^*(x, t) \frac{1 + i\hat{H}\tau/2\hbar}{1 - i\hat{H}\tau/2\hbar} \frac{1 - i\hat{H}\tau/2\hbar}{1 + i\hat{H}\tau/2\hbar} \Psi(x, t) = \int dx |\Psi(x, t)|^2 = 1. \quad (3.1.3.1-10)$$

因此有,

$$(1 + i\hat{H}\tau/2\hbar)\Psi(x, t + \tau) = (1 - i\hat{H}\tau/2\hbar)\Psi(x, t). \quad (3.1.3.1-11)$$

将其中涉及的空间微分算符写成差分形式后得,

$$\begin{aligned} \Psi_{m,n+1} - \frac{\tau}{2} \frac{i\hbar}{2m} \frac{\Psi_{m+1,n+1} + \Psi_{m-1,n+1} - 2\Psi_{m,n+1}}{h^2} + \frac{\tau}{2} \frac{i}{\hbar} V_m \Psi_{m,n+1} = \\ \Psi_{m,n} + \frac{\tau}{2} \frac{i\hbar}{2m} \frac{\Psi_{m+1,n} + \Psi_{m-1,n} - 2\Psi_{m,n}}{h^2} - \frac{\tau}{2} \frac{i}{\hbar} V_m \Psi_{m,n}. \end{aligned} \quad (3.1.3.1-12)$$

取单位制 ($\hbar = 1, m = 1$), 将方程两边整理后得,

$$\begin{aligned} \Psi_{m+1,n+1} + 2\{(i2\tau^{-1} - V_m)h^2 - 1\}\Psi_{m,n+1} + \Psi_{m-1,n+1} = \\ -\Psi_{m+1,n} + 2\{(i2\tau^{-1} + V_m)h^2 + 1\}\Psi_{m,n} - \Psi_{m-1,n}, \end{aligned} \quad (3.1.3.1-13)$$

该方程不再是简单的由 $\Psi_{m,n}$ 决定 $\Psi_{m,n+1}$ 的公式, 因此需要求解联立方程组。在计算矩阵时, 困难性在于矩阵的维数可能相当大, 如果 x 轴分割成 1000 等分的话, 矩阵则是 10^6 维的, 而且是对每一时刻都要解矩阵的对角化问题。幸运的是, 矩阵中的许多元素为 0, 每一行只有 3 个元素不为 0, 这个矩阵是三对角的。

3.1.3.2 Crank-Nicholson 法

(3.1.3.1-5) 式是 Schrodinger 方程的显式差分方程, (3.1.3.1-7) 式是隐式方程, 而 (3.1.3.1-13) 式就是 Crank-Nicholson 方法下的显隐式组合后的方程。现在我们利用矩阵元素多为 0 的特点来解 (3.1.3.1-13) 式, 定义它的右边为,

$$A_{m,n} = -\Psi_{m+1,n} + 2\{(i2\tau^{-1} + V_m)h^2 + 1\}\Psi_{m,n} - \Psi_{m-1,n}, \quad (3.1.3.2-1)$$

即 (3.1.3.1-13) 式写成,

$$\Psi_{m+1,n+1} + 2\{(i2\tau^{-1} - V_m)h^2 - 1\}\Psi_{m,n+1} + \Psi_{m-1,n+1} = A_{m,n}. \quad (3.1.3.2-2)$$

数值计算上, 我们希望将 $\Psi_{m+1,n+1}$ 用 $\Psi_{m,n+1}$ 的函数表示, 即如果有

$$\Psi_{m+1,n+1} = B_{m,n} \Psi_{m,n+1} + C_{m,n}, \quad (3.1.3.2-3)$$

我们就可以用 $\Psi_{m,n+1}$ 直接计算出 $\Psi_{m+1,n+1}$ 。将 (3.1.3.2-3) 代入到 (3.1.3.2-2) 中得,

$$\begin{aligned} B_{m,n} = -2\{(i2\tau^{-1} - V_m)h^2 - 1\} - 1/B_{m-1,n}, \\ C_{m,n} = A_{m,n} + C_{m-1,n}/B_{m-1,n} \end{aligned} \quad (3.1.3.2-4)$$

因此, 这里的问题是, 仔细选择因子 B 和 C 的话, 有可能将隐式转化成显式。

(3.1.3.2-4) 式只适用于空间中的内部区域, 在边界点上, 我们有

$\Psi_{0,n} = \Psi_{M,n} = 0$, 从 $m=0$ 处的边界条件, 可得 (3.1.3.2-4) 式中当 $m=1$ 时成立的方程,

$$\begin{aligned} B_{1,n} &= -2\{(i2\tau^{-1} - V_1)h^2 - 1\} \\ C_{1,n} &= A_{1,n} \end{aligned} \quad (3.1.3.2-5)$$

对于初始时间 $n=0$, 可以由初始波函数 $\Psi_{m,0}$ 得到 $A_{1,0}, B_{1,0}, C_{1,0}$ 。由 (3.1.3.2-4) 式可陆续得到 $B_{2,0}, C_{2,0}$ 直至 $B_{M,0}, C_{M,0}$, 因此对 $n=0$ 的所有空间坐标格点都可以求得波函数关联的系数 B 和 C 。

边界条件 $m=0$ 已用于推导方程 (3.1.3.2-5) 式, 我们现在再利用另外一个边界条件, 即 $m=M$ 处的边界条件, 将 (3.1.3.2-3) 式写成,

$$\Psi_{m,n+1} = (\Psi_{m+1,n+1} - C_{m,n}) / B_{m,n}, \quad (3.1.3.2-6)$$

代入 $m=M$ 处的边界条件得,

$$\Psi_{M-1,n+1} = (\Psi_{M,n+1} - C_{M-1,n}) / B_{M-1,n} = -C_{M-1,n} / B_{M-1,n}, \quad (3.1.3.2-7)$$

代入 (3.1.3.2-6) 式后可陆续得到 $n+1$ 时刻所有空间坐标格点 $m=M-2, M-3, \dots, 1$ 处的波函数值。

因此, 我们将算法总结如下: 1、选择初始波函数 $\Psi_{m,0}$; 2、由 (3.1.3.2-5) 式计算 $m=1$ 再由 (3.1.3.2-4) 式计算 m 取值升至 M 时的系数 $B_{m,0}$ 和 $C_{m,0}$; 3、由 (3.1.3.2-7) 式计算 $m=M-1$ 再由 (3.1.3.2-6) 式计算 m 取值降至 1 时的波函数 $\Psi_{m,1}$; 4、对 $n=1$ 重复上面的步骤求得 $\Psi_{m,2}$, 继而继续重复直至得到所有时刻 n 时的波函数值。

3.1.3.3 波包的运动

对于在一维中运动的粒子, 它的初始波函数形式可用 Gauss 波包表示,

$$\Psi(x, t=0) \sim \exp\left[-(x-x_0)^2 / \sigma^2\right], \quad (3.1.3.3-1)$$

波包的中心在 x_0 , 宽度为 σ 。波包运动时它会展宽, 其原因是, 波包本身可以看成是由一系列形式为 e^{ikx} 的平面波组成, 其权重就是 Fourier 展开系数。每个在空间中传播的平面波有不同的波矢 k 或不同的速度, 并且一半是沿 $+x$ 方向, 另一半是沿 $-x$ 方向, 因此每个分量的运动导致波包展宽。Heisenberg 测不准原理也经常用于解释波包的展宽。当上式乘以平面波因子 e^{ik_0x} 后, 波函数变成复函数,

$$\Psi(x, t=0) \sim \exp\left[ik_0x - (x-x_0)^2 / \sigma^2\right], \quad (3.1.3.3-2)$$

且波包的中心是在 k_0 , 因此波包以平均速度 $v_0 = \hbar k_0 / m$ 行进。图 3.1.3.3-1 显示该函数的实部和虚部, 以及 $|\Psi|^2$, 其中的振荡是由于平面波因子 e^{ik_0x} 形成的。

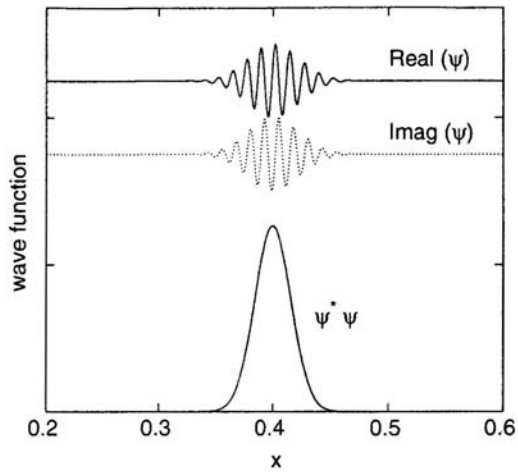


图3.1.3.3-1 波包的实部和虚部及模平方。

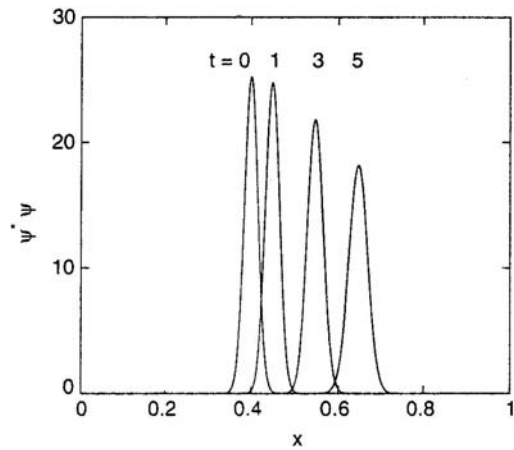


图3.1.3.3-2 自由空间中波包的运动。计算中采用的常数为 $h=5 \times 10^{-4}$, $\tau=5 \times 10^{-7}$, 图中的时间值应乘以 10^{-4} 。

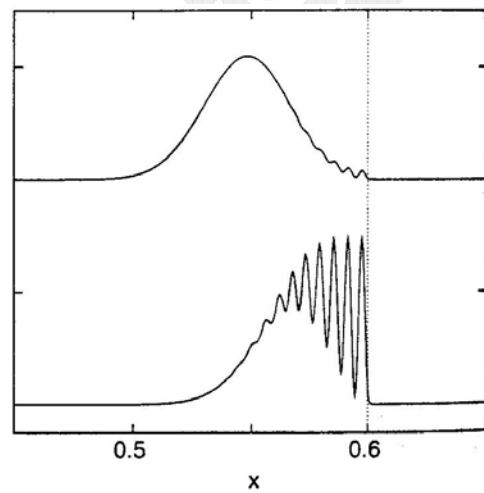
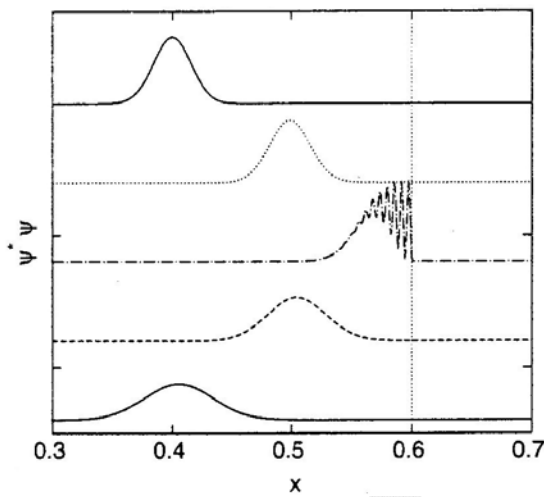


图3.1.3.3-3 波包的势垒壁散射。对于 $x \geq 0.6$, 有一势垒 $V=1 \times 10^6$, 粒子的动能为 1.25×10^5 。右图是放大的部分。

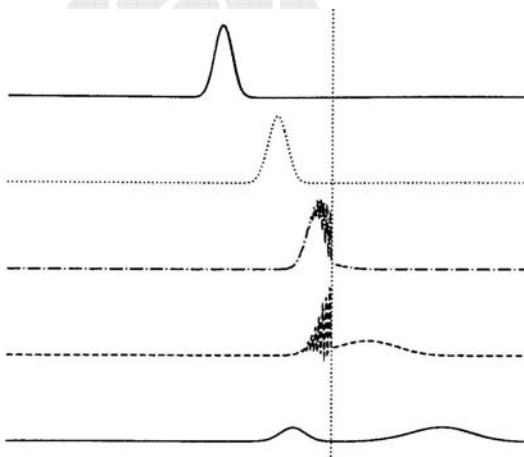


图3.1.3.3-4 波包的势阱壁散射。势垒高度与动能相同, $V=1.25 \times 10^5$ 。

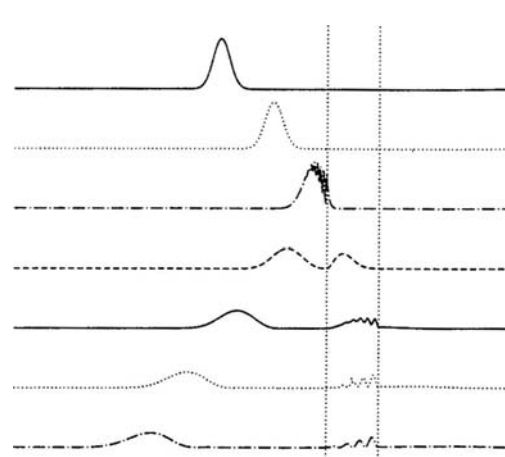


图3.1.3.3-5 波包的方势垒散射。除了势能是正的以外, 其余同图3.1.3.3-4。

对于自由粒子 $V=0$ ，由上述计算得到的波函数随时间的传播为图3.1.3.3-2所示。可以看出，波包的高度随时间的增加而降低，宽度增大，但全空间中的总几率是守恒的，即 $\int dx |\Psi|^2 = 1$ 。当粒子运动速度较快时，对应的 k_0 值较大，因为波包的展宽速率是一定的，因此相对来说，在它走过的一段路程中波包可以保持原来的幅度。

用波包的传播运动可以研究一大类包含粒子的反射、透射和隧穿等现象的问题。首先考虑反射壁问题，设在给定的空间 $x \geq a$ 中有高为 V_0 的势垒，让波包从自由空间向此壁运动。设势垒的高度远大于粒子的动能， $V_0 \gg \hbar^2 k_0^2 / 2m$ ，则计算结果显示（图3.1.3.3-3），当粒子波包在势垒壁上被反射回来时， $|\Psi|^2$ 有明显的振荡行为，这是典型的量子效应。反之，对于势阱壁的情形，即在空间 $x \geq a$ 中有深为 V_0 的势阱时，部分波包被反射回来，部分会持续向前传播（图3.1.3.3-4）。而对于有限宽度的势垒情形，部分波包会穿透势垒，形成粒子的隧穿效应（图3.1.3.3-5） - （图3.1.3.3-6）。

3.1.3 边界值问题

3.1.3.1 打靶法

一般来说，边界值问题比初始值问题更难于求解，因为限制条件不是在一点给定的，这样，没有足够的信息将计算逐点进行下去。但如果我们可以估计损失的信息的话，就可以将计算化成初始值问题。至于这种估计是否正确，要看计算的结果而定，即得到的解在另一段边界处是否满足边界条件。一般来说，需要通过逐步改进估计值的过程才能达到使得两端的边界条件均可满足的要求。这就好比是射击打靶时，需要根据弹着点调整标尺，使得弹道的轨迹终点落在靶心上，

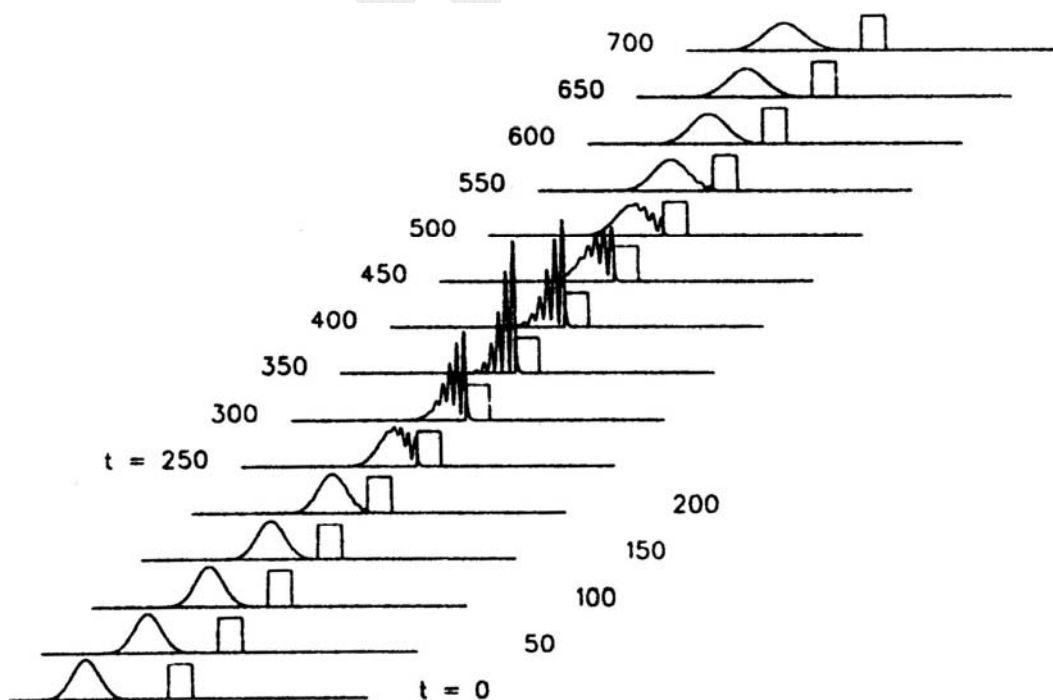


图3.1.3.3-6 当波包的动能较小，势垒较宽时，刚穿过势垒的波包部分仍将被散射回来。

故这种思路下的解法称为打靶法(shooting method)。

现在考虑不含时的定态Schrodinger方程，

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \right] \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}), \quad (3.1.3.1-1)$$

并且只考虑一维下的运动时，可以将对空间的微分算符写成

$$\frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) = \frac{\Psi_{n+1} + \Psi_{n-1} - 2\Psi_n}{h^2}, \quad (3.1.3.1-2)$$

由此得到差分方程

$$\Psi_{n+1} = -\Psi_{n-1} + 2\left[1 - \frac{h^2}{2m} (E - V_n)\right] \Psi_n. \quad (3.1.3.1-3)$$

因此，我们只要知道起始边界处波函数的两个值，就可以求出后面的所有空间点处的值。

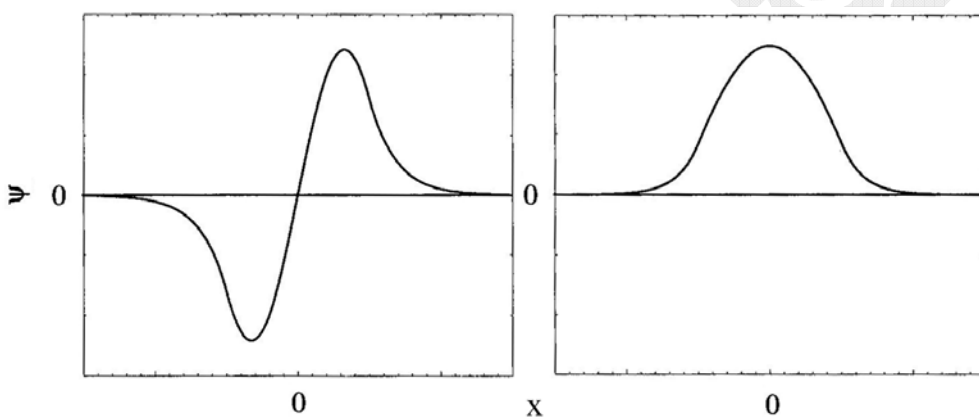


图3.1.3.1-1 左：奇宇称波函数，量子阱中的第一激发态。右：偶宇称波函数，量子阱中的基态。

现在我们只考虑势能是对称的情形，即 $V(x) = V(-x)$ ，(3.1.3.1-1) 式中的波函数要么是对称的 $\Psi(x) = \Psi(-x)$ (偶宇称)，要么是反对称的， $\Psi(x) = -\Psi(-x)$ (奇宇称)(图3.1.3.1-1)。对于偶宇称， $\Psi(0) \neq 0$ ， $\Psi'(0) = 0$ 。为了开始运算，可以假定 $\Psi(0) = 1$ 。因为差分方程 (3.1.3.1-3) 式是线性的，起始点的具体数值大小是无关紧要的，后续所有计算出来的值都与它成正比，而在计算结束时，我们要对波函数进行归一化。因此，对应的初始值是 $\Psi_0 = \Psi_1 = 1$ ，由 (3.1.3.1-3) 式算出 $\Psi_2, \Psi_3 \dots$ 。

同理，对于奇宇称，在 $x=0$ 处， $\Psi(0) = 0$ ， $\Psi'(0) \neq 0$ ，可以取 $\Psi'(0) = 1$ ，对应的初始值是 $\Psi_0 = 0, \Psi_1 = 1$ 。

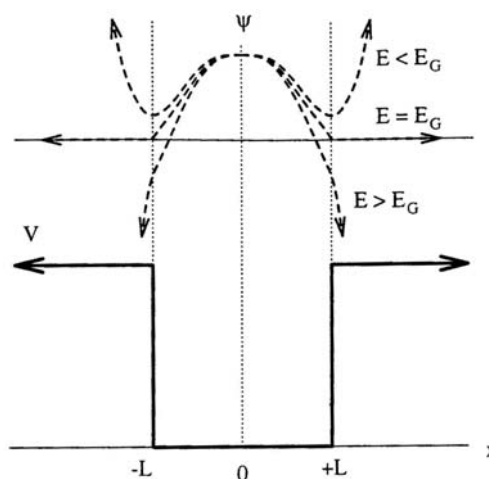


图3.1.3.1-2 对于下方所示的势阱，基态的偶宇称波函数在基态能附近的变化行为。

3.1.3.2 本征值与本征态

波函数的真正边界条件是，

$$\Psi(x = \pm L) = 0. \tag{3.1.3.2-1}$$

其中 L 是系统的边界。上式中，我们并没有指明能量 E 的取值，因此，由上述打靶法得到的波函数实际上是能量的函数， $\Psi(x, E)$ 。对任意的 E 都可以计算出 Ψ ，但不是所有的 Ψ 都满足边界条件 (3.1.3.2-1) 式。因此，参数 E 就是打靶法中待调整的标尺。

以图3.1.3.2-1中的无限高势阱为例，在基态能附近反复调整参数 E 时，得到的波函数一般都是偏离边界条件要求的。只有在 E 的取值等于基态能时，才能得到物理上合理的波函数。当然 E 可取的数值不止一个，对于 $n=1, 2, \dots$ 都可以类似地得到 E_n (按取值大小排列) 和 $\Psi_n(x) = \Psi(x, E_n)$ ，这就是用打靶法计算能量的本征值和本征态的原理。

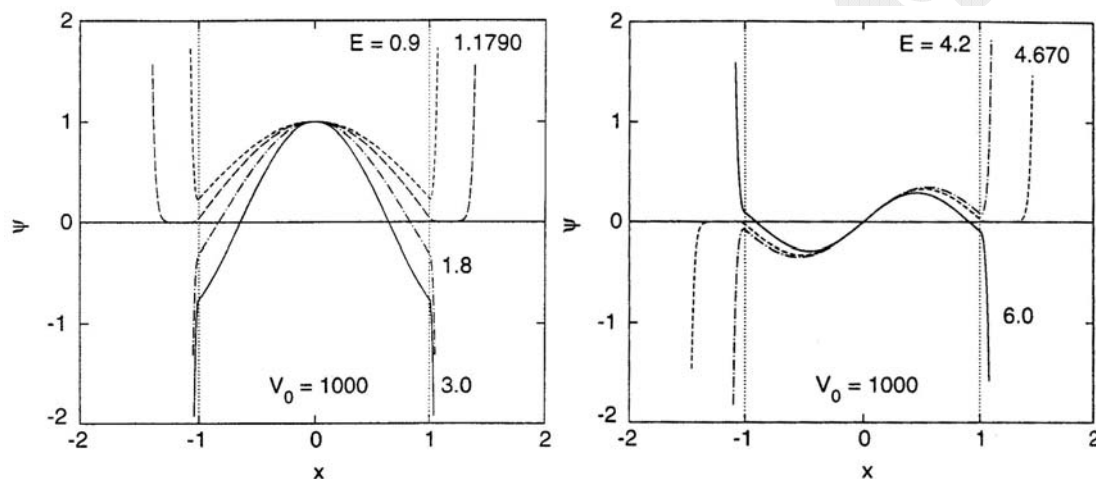


图3.1.3.2-2 用打靶法求方势阱中的偶宇称基态波函数(左)和奇宇称激发态波函数(右)。波函数的取值是由 $x=0$ 处的初始值决定的，没有经过归一化。

具体计算时，先选择一个估计的能量值，从 $x=0$ 点向 x 增加的方向计算波函数 (由于对称性，反向可同时得到：偶宇称时相同，奇宇称时符号相反)。如果能量是大于基态能的，则当 x 足够大时 $\Psi \rightarrow -\infty$ 。对于无限高的势阱，在势阱边界上应有(3.1.3.2-1)式，当 $x \geq L$ 时 $\Psi = 0$ 。因此应该减小能量值重复上面的计算，如果在边界之外 Ψ 反向趋于 $+\infty$ 的话，说明能量减少得过分了，仍然趋于 $-\infty$ 的话说明减少得还不够。如此逐步调整能量，直至使得在越来越远

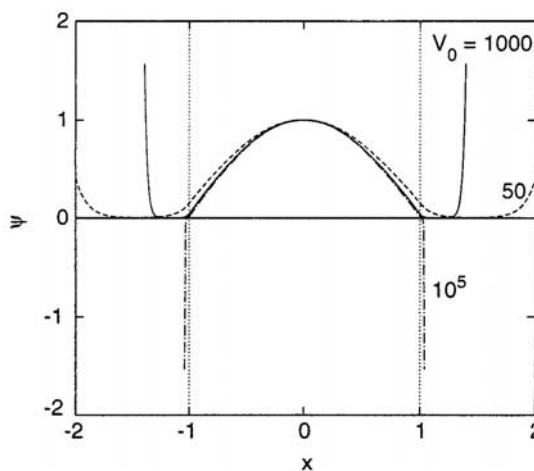


图3.1.3.2-3 对于有限深的势阱，用打靶法求得的基态波函数随势阱深度的变化。

的 x 处仍然有 $\Psi = 0$ ，以此来逼近能量和波函数（图3.1.3.2-2）。在得到一个本征能量和相应的本征态之后，将能量作大幅度的改动后，再尝试用同样的方法求高能量的激发态，在得到若干个相继的能量本征值后，可以估计出后续的能量取值的趋势。

对于有限高度的势，在边界 L 处的波函数不为0，实际上（3.1.3.2-1）式中的 L 应该理解成系统势能为0的足够远处。这时的模拟方法是一样的，只不过对于越小的势阱深度，有效边界应扩展得越远（图3.1.3.2-3）。实际上，由于计算精度的限制，尽管能量可能已经足够逼近了本征值，但在非常远处，波函数仍然是发散的。因此，在作波函数的归一化计算时，只能在有效的边界内部对波函数的模求和。

3.1.3.3 特殊的量子阱

现在考虑某些特殊形状的量子阱。经典力学和量子力学中的一个典型的势能是谐振子， $V = m\omega^2 x^2/2$ ，它的能量本征值和本征态有严格解，能量值为

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (3.1.3.3-1)$$

在半导体多层材料如 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 中，浓度 $X(x)$ 沿 x 轴的变化可以用有限深度的抛物线势进行近似（图3.1.3.3-1），电子所受的势场也是有限深度的。材料物理学中关心的是能级的间隔，在用打靶法进行计算后，可以发现，当 n 较小时，与（3.1.3.3-1）式吻合。但对于高激发态， $E_n/E_1 < n+1/2$ ，这是因为能量与势阱边缘高度可以比较，因此出现有限势阱深度的效应。

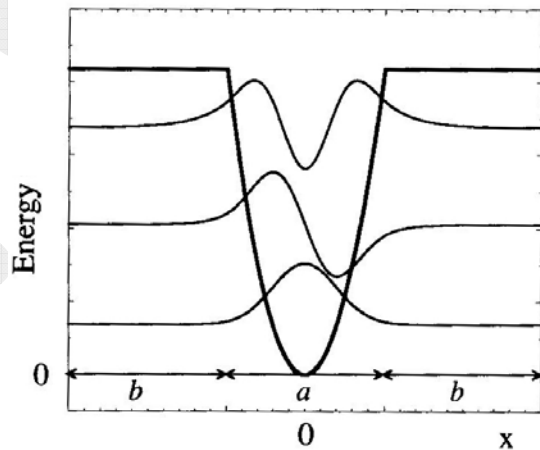


图3.1.3.3-1 有限深的抛物线势阱中，能量较低的最初3个波函数。

另外一个称为Poschl-Teller势洞的势能是

$$V = -\frac{\hbar^2}{2m} \alpha^2 \frac{\lambda(\lambda-1)}{\cosh^2 \alpha x} \quad (3.1.3.3-2)$$

其中，参数 α 描述洞的宽度， λ 是深度参数。对于 $0 < \lambda < 1$ ，是势垒， $\lambda > 1$ 是势阱。该势洞描写了一个扩散的量子阱，但其优点和无限大抛物线势一样，在于它有解析解，能量本征值为

$$E_n = -\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} (\lambda - 1 - n)^2 \quad (3.1.3.3-3)$$

该势洞没有明显的边界，计算时需要取

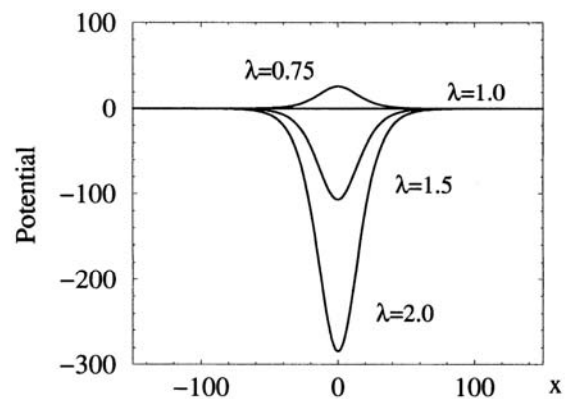


图3.1.3.3-2 Poschl-Teller 势洞的形状。

足够大的 x 作为边界。可以通过比较数值解和解析解是否一致的手段，来确认所编的一维下的一般性程序具有足够的收敛性和准确性。

3.1.3.4 匹配法

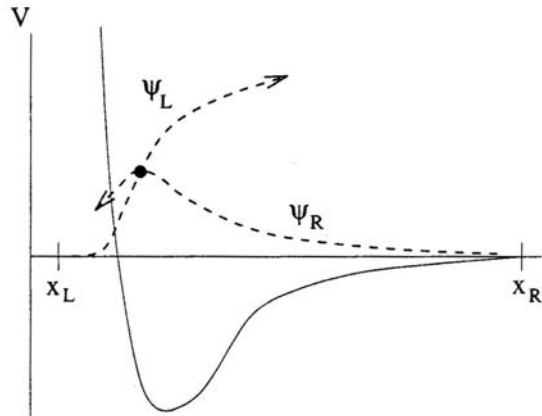


图3.1.3.4-1 匹配法求解波函数的示意图。实线是势能，虚线是由两端开始积分得到的波函数，要求相交时是光滑连接的。

打靶法是解决一维边界值问题的一个很好的方法，但它需要知道某一点处的 Ψ 和 $d\Psi/dx$ 。在上面的对称势场下，我们通过波函数的对称性确定了 $x=0$ 点的初始条件，但在一般情形下，势场是不对称的，不能得到波函数和它的导数值，因此我们需要另一种方法来计算，这就是匹配法(matching method)。

以一维Lennard-Jones势为例，束缚态应该局域在势能为极小值的附近，因此波函数的值在 x 趋向 $+\infty$ 和 $-\infty$ 的两端都应该很小。设我们仍然用差分方程

(3.1.3.1-3) 式，计算由两端开始向中间靠拢。左(L)右(R)两端的边界条件是： $\Psi_{L,R} = 0$ ， $\Psi'_{L,R} = \pm\delta$ ，而 δ 是一个自设的小量。显然，正确的波函数是要求两端起始算出的波函数在整个 x 轴区间是重合的，特别是当它们会师时是光滑连接的，即有 $\Psi_L = \Psi_R$ ， $\Psi'_L = \Psi'_R$ ，否则需要调整参数即能量值以使得波函数相匹配。因此该方法也称为双向打靶法，好比是决斗双方射击时，双方约定同时调整弹道使得子弹正面相碰而皆大欢喜(图3.1.3.4-1)。

图3.1.3.4-2显示对Lennard-Jones势实际计算后得到的两种匹配情况。计算一维LJ势的潜在优点在于，球对称的3维势场可以化成有效的一维势场，其变量是径向距离，势场的形态(如对氢原子)和LJ势相似，因此该计算实际上可以应用于3维情形。

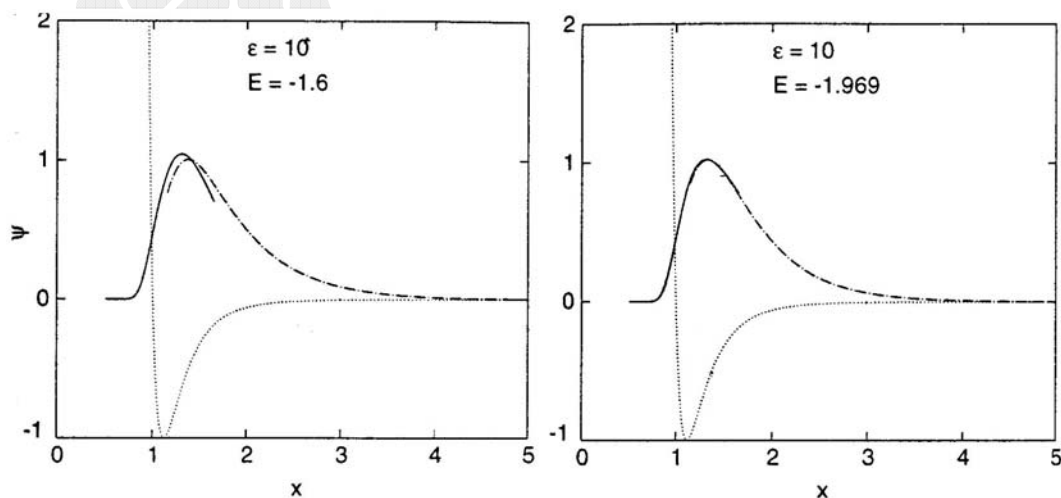


图3.1.3.4-2 对于参数 $\epsilon=10, \sigma=1$ 的 Lennard-Jones 势所计算的基态波函数。起始端分别是 $x_L=0.5$ 和 $x_R=5$ 。左图中的能量值过小，使得波函数不匹配，右图是匹配较好的基态波函数。

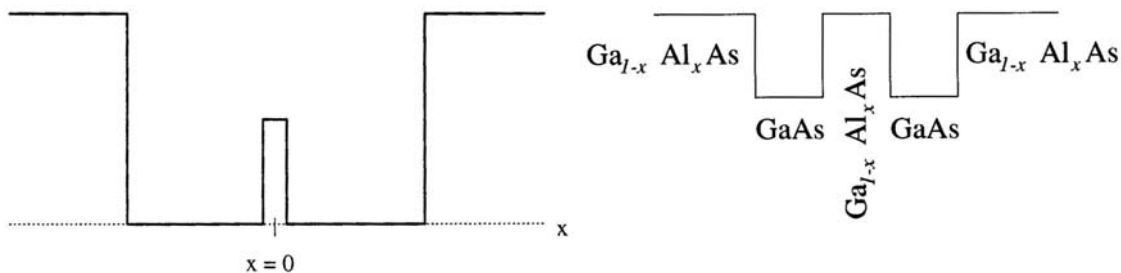


图3.1.3.5-1 双量子阱的示意图，右边为半导体材料的双量子阱构成。

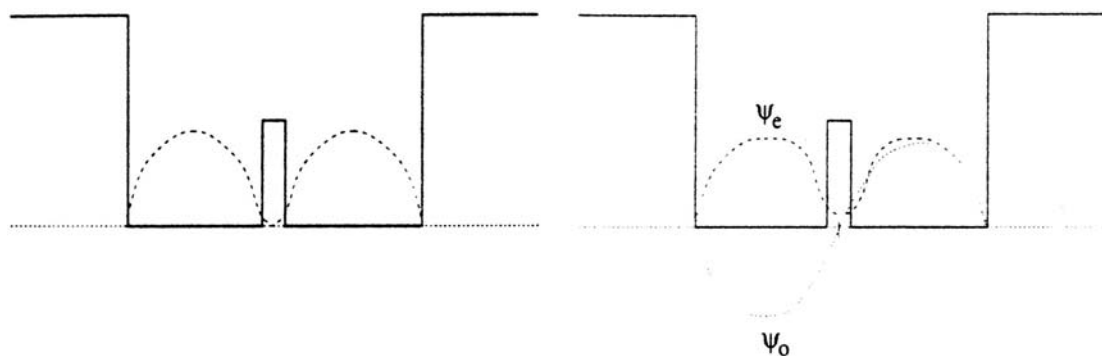


图3.1.3.5-2 双量子阱的波函数。左图表示，势垒较宽时，系统的波函数为单个势阱中的未微扰的独立波函数之叠加。右图表示，系统的波函数近似为未微扰的波函数的对称或反对称组合。

3.1.3.5 双量子阱

上面所述的匹配法是对非对称势场引进的，显然对于对称势场也是适用的。一个特别有趣的例子是如图3.1.3.5-1所示的双量子阱势，势阱中有一个势垒，其高度和宽度可以根据具体的半导体材料的设计而变。这是一个对称的势场，因此可将对称中心设为 x 轴的原点从而用打靶法计算。但是该势场可以有其它多种变形，如将势垒的位置移开以偏离中心（不等宽势阱），或者让势场大小随 x 值而变（外加电压），这些情况下势场就变成非对称的了，当研究势场的变化过程（如逐步加上电压）时就需要用匹配法。

由于双量子阱是由左右两个量子阱构成的，因此当其中的势垒非常高或非常

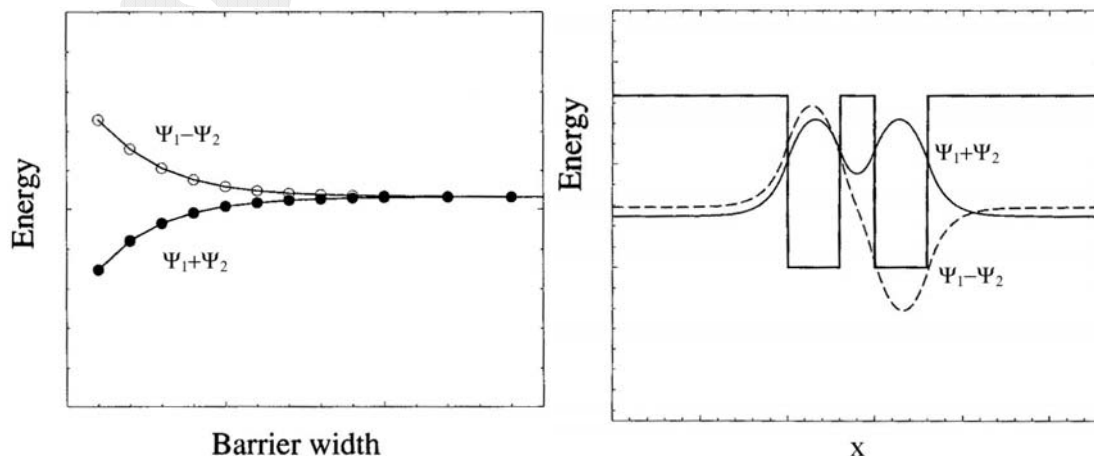


图3.1.3.5-3 双量子阱的能级分裂示意图。右图表示，用未微扰波函数的对称或反对称组合构成系统的波函数，左图则是对应的能级随势垒宽度的变化。

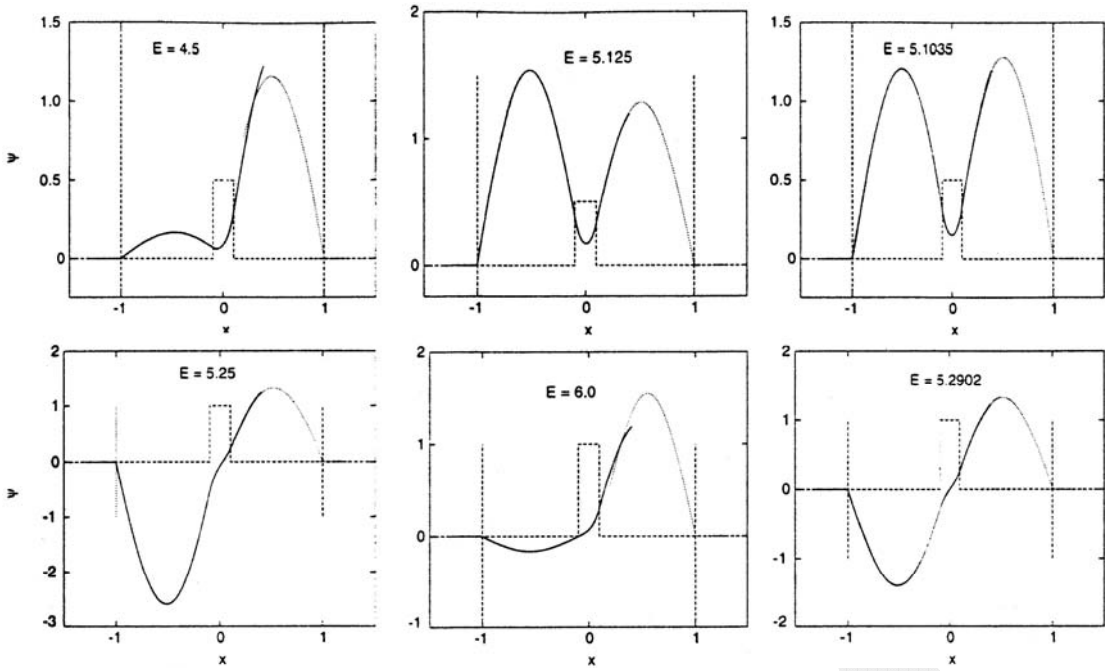


图3.1.3.5-4 用匹配法计算出的双量子阱的对称(上)或反对称(下)波函数,当能量太小(左)或太大(中)时,波函数不能匹配,峰形也不对称。只有在本征能量下(右)才能匹配,显然对称的波函数较反对称的波函数有较小的本征能量。计算所用的参数是: $V = 10^5, |x| > 1$ 时, $V = 10^2, |x| > 0.1$ 时, $h = 5 \times 10^{-4}$, 起始点为 ± 1.3 , 终点为 0.3 。

宽时,每个量子阱中的束缚波函数不受旁边量子阱中的波函数的干扰和影响,基态波函数也就是两个独立的基态波函数之和, $\Psi = \Psi_1 + \Psi_2$, 其中的 Ψ_1 和 Ψ_2 分别为每个量子阱中的波函数。但是,当双量子阱中的势垒不足以分开两个波函数时,其中一个势阱中的波函数会穿过势垒与另一个势阱中的波函数衔接(图3.1.3.5-2),总的波函数近似为, $\Psi_s \sim \Psi_1 + \Psi_2$ (对称组合) 或 $\Psi_a \sim \Psi_1 - \Psi_2$ (反对称组合)。这样,两个势阱中的能级由于波函数间的相互作用而分裂,能量增高的对应于 Ψ_s , 降低的对应于 Ψ_a (图3.1.3.5-3)。这样的成键图像和两个氢原子结合成氢分子的分子轨道时相似,即两个氢原子的电子落在能量降低的 Ψ_a 分子轨道中有利于形成能量更低的化学键。这时,按照Pauli原理,两个电子的自旋应该反平行,类似地,两个势阱中的电子也应该是自旋反平行的。

这一点可以用匹配法加以验证,在图3.1.3.5-4中,基态是偶宇称的,当我们设定的基态能太大或太小时,从两端分别开始计算得到的两个势阱中的波函数不能很好的匹配,特别是明显地有峰高的不对称性,因此可以从对称性角度判断匹配时的能量。计算的误差主要原因是,匹配法中是从两端开始积分直到跨过势垒的,但在经典力学禁止的 $V > E$ 区域,波函数有发散的趋势(图3.1.3.2-2)-(图3.1.3.2-3),

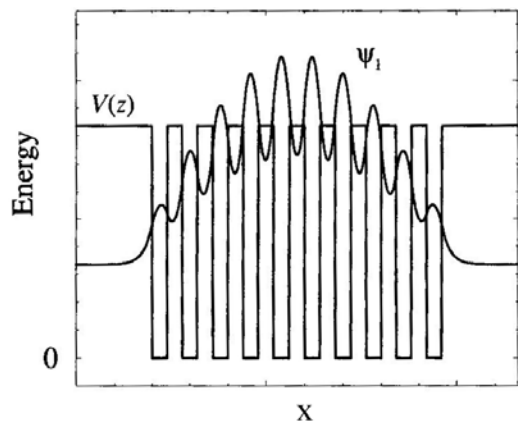
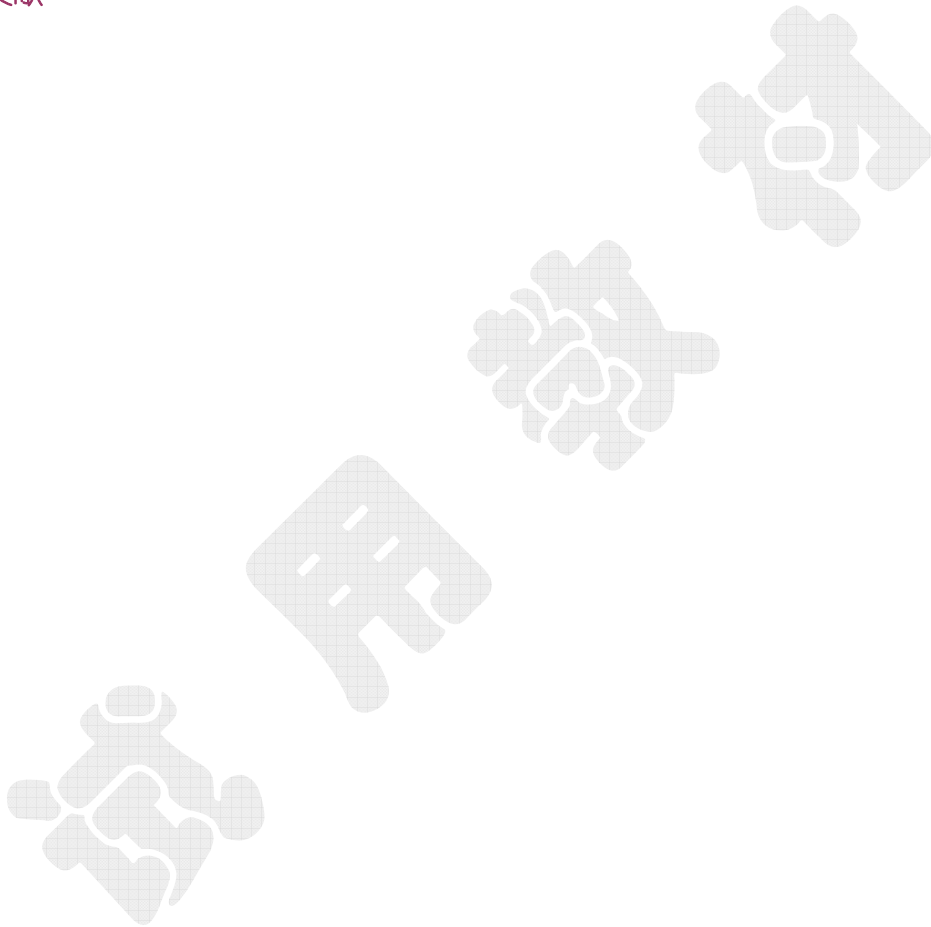


图3.1.3.5-5 多量子阱的一种波函数。

因此当跨过势垒时由于计算误差就可能导致适配。和打靶法不同的是，通常用匹配法时，都是由经典禁止区域开始直到进入经典允许区域的。尽管也可以从经典允许区域开始，但是误差会更大，问题也更多。

更一般地，可以设计有限数目的量子阱，实际应用的半导体超晶格材料中的层数也是有限的。对于它的基态，可以比照双量子阱的情况，按类似的思路构造对称的波函数，其能级也要分裂成多条。在量子阱数目趋于无穷的情况下，势场就是周期势，变成Kronig-Penny模型，它的解是固体物理中熟知的Bloch波函数，分裂的能级数目有无限条，形成能带结构。

参考文献



第四章 分子动力学方法

分子动力学 (Molecular Dynamics, 简称MD) 是模拟大量粒子集合体系 (固体、气体、液体) 中单个粒子的运动的一种手法, 其关键的概念是运动, 即要计算粒子的位置、速度和取向随时间的演化。分子动力学中的质点可以是原子、分子、或更大的粒子集合, 只有在研究分子束实验等情况下, 粒子才是真正的分子。与“分子动力学”相类似的名词还有“晶格动力学” (研究固体中原子的振动) 和“分子力学” (分子结构的量子力学), 而分子动力学限于模拟经典粒子的运动。

分子动力学简单来说就是用数值方法求解经典力学中的 N 体问题。自 Newton 时代起, N 体问题就被认为是很重要的物理问题, 解析求解或质点轨道的混沌分析是数理力学中的关注点。但时至今日, 该问题重要性的原因已经进化成, 将单粒子动力学与系统的集体状态相联系, 人们试图通过考察单个粒子的运动来解释大量粒子集合系统的行为。例如, 绕过一物体的流体是怎样产生湍流尾迹的? 蛋白质分子中的原子是怎样相互运动从而折叠成生命支撑形态的? 流体气旋怎样产生如木星上的大红斑那样的长寿旋涡的? 溶液中的长链分子怎样自组装成一些特殊结构? 等等。因此, 分子动力学在凝聚态物理、材料科学、高分子化学和分子生物学等许多研究领域都有广泛的应用。

§4.1 分子动力学方法

4.1.1 基本概念

4.1.1.1 分子动力学

分子动力学现已成为分子尺度上模拟的典型方法之一。它起源于上世纪50年代, 在70年代中开始受到广泛关注。分子动力学源于自Newton时代以来的古老概念, 即只要知道了系统组分的初始条件和相互作用力, 整个系统的行为就可以计算出来并可以预测。该自然的决定性力学解释长期左右了科学界。Laplace 于1814年曾写到: “Given for one instant an intelligence which could comprehend all the forces by which nature is animated and the respective situation of beings who compose it-an intelligence sufficiently vast to submit these data to analysis-it would embrace in the same formula the movements of the greatest bodies of the universe and those of the lightest atoms; for it, nothing would be uncertain and the future, as the past, would be present to its eyes” (现在的分子动力学模拟中, Laplace的“intelligence”由计算机实现, “respective situation”即为给定的一组初始条件, “same formula”为算法程序)。但是, 对于决定性力学体系, 仍然不是一切都可以预测的, 这主要是由于体系中物体间的非线性相互作用造成的。最近的非线性动力学已经将决定性与可预测性概念分开: 决定性就是体系有因果联系于输入条件的输出情形; 可计算性就是在决定性体系中, 有算法使得我们一旦知道输入条

件就可以计算输出结果；可预测性就是在可计算性体系中，确实有数值算法来实际求得结果。可计算体系可以是不可预测的，因为需要太多的输入，或者算法的稳定性对中间过程相当敏感。

经典分子动力学方法简单地说来就是求解多原子相互作用体系的Newton方程，在很小的时间步长下，对运动方程进行数值积分，就可以得到体系随时间的演化过程。尽管分子动力学方法利用的是Newton方程，但它的基础仍是量子力学。这是因为，原子相互作用的Schrodinger方程中包含有原子核和电子的部分，在Born-Oppenheimer近似下，波函数和Schrodinger方程可以分解成两部分，一部分描述电子动力学，另一部分描述原子核的运动。只要原子之间的相互作用势能包含了电子的贡献，则核运动的动力学方程可以用Newton方程近似。这样，我们只考虑核的运动而认为所有电子是处于基态的，体系的量子行为由相互作用势来体现。另一方面，局域电子密度泛函理论只考虑电子的动力学问题。将两者结合起来就是量子分子动力学方法，其中不仅是核在运动，而且电子云也要按分子动力学方法得到。于是，体系的电子态一般来说并不一定处于基态。

分子动力学模拟中的典型参数为，原子间距： $10^{-1} - 10^1$ nm；粒子数目： $10^3 - 10^9$ ；时间步长： $10^{-14} - 10^{-15}$ s。分子动力学在概念上相当于，在微观的时空尺度下研究星系中的大量星体碰撞运动，星体的准确轨迹是不重要的，实际上也是无法精确得到的，我们关心的只是体系的宏观平均值。

现在我们考虑固定体积 V 中的 N 个粒子，它们的总能量 E 是守恒的，通过分子动力学方法我们计算出每个粒子随时间的运动，相当于得到粒子体系在相空间中形成的一条轨迹 $\{\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t)\}$ ，它必须位于由 $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = E$ 确定的超曲面上。平衡态下微观物理量 A 的宏观测量值即为沿着相空间轨迹的时间平均，

$$\bar{A} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} A[\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t)] dt \quad (4.1.1.1-1)$$

且它与时间的起始点 t_0 无关，长时间 T 的时间平均值 \bar{A} 应与(2.1.1.2-2)式中的系综平均 $\langle A \rangle$ 相同。实际上，模拟的时间段是有限的，由于时间步长是ps量级，对于 10^5 步数的模拟，物理时间段仅为ns，因此体系的时间关联性必须远小于ns。

4.1.1.2 MC与MD的差异

Monte Carlo方法和分子动力学方法在许多方面都是有差异的，各有其利弊。

Monte Carlo方法作为一种概率性统计方法在相空间中形成Markov链，每一尝试步移动的结果只依赖于上一步，也就是相空间中的随机行走。它局限于平衡态热力学量的计算，一般不能预测体系的动力学特性，平衡态物理量通过系综平均得到；而分子动力学则是一种确定性方法，即可以确定系统在任意时刻的构型。它通过跟踪每个粒子的个体运动从而跟踪相空间中代表点的轨迹，其最大优点是可以计算动力学性质而不单单是与时间无关的静态性质或热力学量的期待值。但是，分子动力学中的各态历经性没有得到证明。平衡态物理量通过时间平均得到。

Monte Carlo方法中，最自然的是采用正则系综(NVT恒定)；而分子动力学

模拟中,最简单的体系是 NVE 恒定的。假设时间平均等效于系综平均,则一般分子动力学模拟中的时间平均等价于在微正则系综的系综平均。根据粒子的平均动能定义体系的温度,由于动能是有随机涨落的,因此温度也有涨落(涨落的大小是 $1/\sqrt{N}$)。两种方法中都可以推广至其它系综,但分子动力学的等温系综中的温度不是严格定义的。

Monte Carlo方法适于某些特殊模型,如格子模型,Ising模型即为一例。对于简单刚性分子液体, Monte Carlo方法可以更快地收敛于热力学平衡态,而且,它在相空间中实现非物理性移动,是探索相空间的极为有力的工具。例如,能量绘景中有高势垒的情形时,采用分子动力学方法很难跨越构型间的势垒,这样,对相空间的抽样很难按正确的统计权重进行平均(即物理量的时间平均没有各态历经性的保证)。分子动力学计算所有粒子的位置和动量的时间变化,因此有利于探索相空间的局域性质,而Monte Carlo则允许在相空间的不同区域跳跃,有利于探索相空间的全局性质。因此,两种方法在研究相空间的性质时有互补性,因此可以将两者的基本要素结合起来构成混合方法,如分子动力学中引入随机碰撞形成等温的分子动力学方法。

4.1.2 硬球的碰撞

分子动力学方法分为两大类:一类是软球,即粒子间的相互作用势能是其距离的连续函数;另外一类是硬球,即势能是非连续的。硬球的模拟步骤可以作为软球模拟的入门,我们由此开始阐述分子动力学模拟中涉及的初步概念。

4.1.2.1 碰撞的运动学

对硬球来说,只有碰撞时才有相互作用,其余时间中球是以一定速度沿直线行走的。因此模拟的直接目标不是粒子轨迹,而是碰撞时间。计算也是纯代数方法,碰撞被认为是完全弹性的,即粒子间的能量转移是改变粒子的动能,而非用于球体的形变或内部自由度。因此,有总动能和总动量守恒律。

考虑两个等质量 ($m_1 = m_2 \equiv m$) 和等直径 ($\sigma_1 = \sigma_2 \equiv \sigma$) 的硬球,其运动限于一维。在 t_1 时刻其速度分别是 v_1 和 v_2 , 考虑它们在 $t_2 > t_1$ 时进行碰撞,其速度是 u_1 和 u_2 。由动量守恒

$$mv_1 - mv_2 = -mu_1 + mu_2, \quad (4.1.2.1-1)$$

和能量守恒,

$$\frac{1}{2}mv_1^2 + \frac{1}{2}mv_2^2 = \frac{1}{2}mu_1^2 + \frac{1}{2}mu_2^2, \quad (4.1.2.1-2)$$

可得,

$$u_1 = v_2, \quad u_2 = v_1, \quad (4.1.2.1-3)$$

即一维运动下,等质量的粒子碰撞后只是交换其速度,因此粒子的初始速度分布

不变, 不管模拟时间多长也不能达到各态历经性, 其计算得到的平衡态性质不对, 除非大量粒子的初始速度是由Maxwell分布中得到。

现在考虑二维或三维情形。当球体碰撞时, 排斥力是沿球心连线 $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ 方向, 只有平行于 \mathbf{r}_{12} 方向的速度矢量分量改变。取该方向为一坐标系的 z 轴, 即 $\mathbf{e}_z = \mathbf{r}_{12}/r_{12}$ 。由一维情形下的结果可知, 两个粒子的平行于该方向的速度分量在碰撞后交换, 即

$$u_{1z} = v_{2z}, \quad u_{2z} = v_{1z}, \quad (4.1.2.1-4)$$

而其他分量保持不变, 即

$$u_{1x} = v_{1x}, \quad u_{2x} = v_{2x}; \quad u_{1y} = v_{1y}, \quad u_{2y} = v_{2y}, \quad (4.1.2.1-5)$$

这两个方程是镜面反射条件。由此可得,

$$\mathbf{u}_1 = \mathbf{v}_1 - [(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \mathbf{e}_z] \mathbf{e}_z, \quad \mathbf{u}_2 = \mathbf{v}_2 + [(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \mathbf{e}_z] \mathbf{e}_z. \quad (4.1.2.1-6)$$

这里, 只要求硬球的质量相同, 并不要求球径相等。在高维下, 每次碰撞时的 \mathbf{r}_{12} 方向有变, 多次碰撞后可以达到各态历经, 粒子速度分布取得合理的平衡分布。

4.1.2.2 碰撞时间

已知两个相同大小的硬球在 t_0 时刻的初始条件, 现在我们来求它们的碰撞时间 t_c 。其条件为,

$$|\mathbf{r}_2(t_c) - \mathbf{r}_1(t_c)| = \sigma \quad \text{或} \quad [\mathbf{r}_2(t_c) - \mathbf{r}_1(t_c)]^2 = \sigma^2. \quad (4.1.2.2-1)$$

由于粒子是以直线运动的, 有

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}(t_0) + (t - t_0) \mathbf{v}(t_0), \quad (4.1.2.2-2)$$

则碰撞条件为

$$[\mathbf{r}_{12} + (t_c - t_0) \mathbf{v}_{12}]^2 = \sigma^2, \quad (4.1.2.2-3)$$

其中

$$\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_2(t_0) - \mathbf{r}_1(t_0), \quad \mathbf{v}_{12} = \mathbf{v}_2(t_0) - \mathbf{v}_1(t_0), \quad (4.1.2.2-4)$$

则得到所求的时间

$$t_c = t_0 + \frac{-\mathbf{v}_{12} \cdot \mathbf{r}_{12} \pm \sqrt{(\mathbf{v}_{12} \cdot \mathbf{r}_{12})^2 - v_{12}^2 (r_{12}^2 - \sigma^2)}}{v_{12}^2}. \quad (4.1.2.2-5)$$

由上式可得到碰撞发生的条件:

$$\mathbf{v}_{12} \cdot \mathbf{r}_{12} < 0; \quad (4.1.2.2-6)$$

$$(\mathbf{v}_{12} \cdot \mathbf{r}_{12})^2 - v_{12}^2 (r_{12}^2 - \sigma^2) \geq 0. \quad (4.1.2.2-7)$$

(4.1.2.2-6) 式为必要条件，两个粒子的相对速度在中心连线方向上的投影分量小于零，说明它们之间是相对趋近的。而只有当充分条件 (4.1.2.2-7) 式满足时，即粒子相对运动速度方向与中心连线方向间的夹角足够小，才有可能碰撞(图 4.1.2.2-1)。(4.1.2.2-5) 式的±号对应两个粒子接触时有两个几何位置，由于粒子不能互相穿透，只有对应于负号的短时间解才是物理解 (图4.1.2.2-2)。

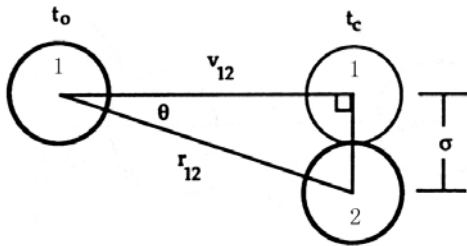


图4.1.2.2-1 粒子碰撞发生条件 (4.1.2.2-5) 式的几何意义。最大 θ 时对应直角三角形。

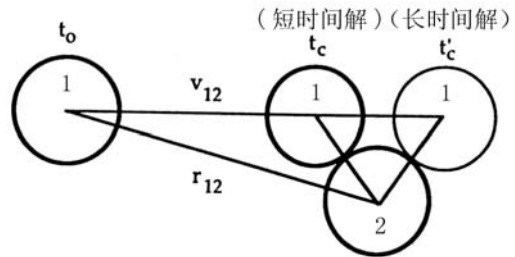


图4.1.2.2-2 碰撞条件 (4.1.2.2-5) 式中开根符号的几何意义，短时间解是物理解。

4.1.2.3 模拟步骤

硬球的模拟原理是，给定在立方体空间 V 中的初始位置和速度，决定下一次碰撞是哪两个球以及碰撞时间。也就是，对 $N(N-1)/2$ 个球对，判断条件 (4.1.2.2-6) - (4.1.2.2-7) 是否成立，以及求解 (4.1.2.2-5) 式，从而判断出最近的下一次是在哪两个球之间，碰撞后需要给出两个粒子新的位置和速度。不过，实际计算时还有其它复杂性出现，如三体或多体同时碰撞或近多体碰撞的情形。

实际上，因为我们只能对给定密度下的有限的粒子数目 N 即有限体积 V 作计算，为了减少有限体积的表面效应，需要对体系的空间进行周期性扩展。由此，我们不仅要考虑第 i 个球和 V 中的第 j 个球之间的碰撞，还要计算它和 V 周边扩展区域 (镜像原胞) 中的第 j 个镜像球之间的碰撞。二维情况下有 8 个，三维时有 26 个镜像原胞。由于 j 球和其镜像球的速度矢量是完全相同的，只是空间位置不同，有可能 j 球和其镜像球与 i 球的碰撞都满足碰撞条件 (图4.1.2.3-1)，只不过碰撞时间不同，选取时间最近的，将其看成是 i 球和 j 球之间的碰撞，碰撞后 j 球改变方向。

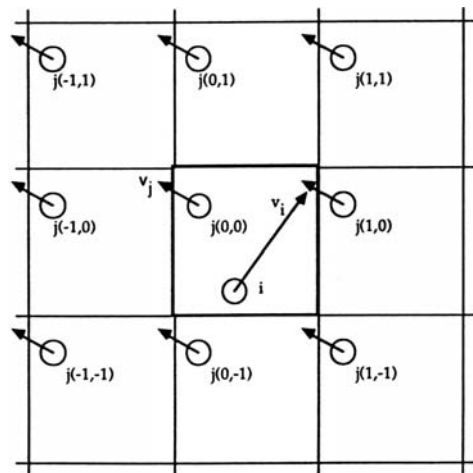


图4.1.2.3-1 二维下的周期边界条件。 i 粒子不与 j 粒子直接碰撞，而是与 j 的一个镜像粒子碰撞。

具体模拟步骤分为初始化、趋于平衡、求结果三个阶段。

初始化阶段是给出系统的状态参数、硬球的初始位置和速度，并得到碰撞时间列表：1) 首先给定粒子数 N 、温度 T 、密度或堆积分数 η 。原胞体积取为

$V = N\pi\sigma^3/6\eta$, 设立方体边长为1, 则球直径为 $\sigma = (N\pi/6\eta)^{-1/3}$; 2) 给定初始位置坐标 $\{\mathbf{r}_i(0), i=1, \dots, N\}$, 通常是采用面心立方格子坐标, 也可以用上一次不同条件模拟得到的结果; 3) 给定初始速度 $\{\mathbf{v}_i(0), i=1, \dots, N\}$, 该速度值分布无关紧要, 可以从 $[-1, 1]$ 区间的均匀分布或Maxwell分布中随机选取, 其平均速度应对应热运动能。还要保证总动量为零, 其方法是将每个粒子的动量求和并除以粒子数, 得到平均总动量 $\mathbf{P} = \sum_i m\mathbf{v}_i/N$, 再将每个粒子的动量减去此平均总动量 $\mathbf{v}_i \rightarrow \mathbf{v}_i - \mathbf{P}/m$; 4) 构造 $N(N-1)/2$ 个球对的碰撞时间列表。

粒子在长时间内经过多次碰撞后将建立热力学平衡态, 它与粒子的初始条件无关。趋于平衡阶段就是对下面过程执行给定最大碰撞数的循环, 以使粒子彻底失去初始制备条件的记忆, 是否达到平衡需要监控一些用于描述位置空间和动量空间有序度的参数: 5) 对下面6-10步骤执行循环; 6) 从碰撞时间表决定至下一个碰撞的时间差 Δt , 以及碰撞球对 i 和 j ; 7) 将所有粒子的坐标前进一步,

$$\mathbf{r}_k(t_0 + \Delta t) = \mathbf{r}_k(t_0) + \mathbf{v}_k(t_0)\Delta t, \quad (k=1, \dots, N); \quad (4.1.2.3-1)$$

8) 将周期性边界条件运用于每一个在 Δt 后离开原胞的粒子空间位置; 9) 由式 (4.1.2.1-5) 计算碰撞粒子的新速度矢量; 10) 更新碰撞时间列表, 涉及的可能碰撞粒子有 i 粒子、 j 粒子、运用周期边界条件后位置有平移的粒子。

最后阶段: 11) 达到平衡后可以在一定的时间内计算物理量的统计平均值。

4.1.2.4 初始条件

在模拟前, 需要给定相关物理量的单位。对于长度 L , 通常只需采用相对长度 L^* , 将其表示成球径 σ 的倍数, $L^* = L/\sigma$ 。相应地, 密度 $\rho = N/V$ 则变为相对密度 $\rho^* = N/V^* = N\sigma^3/V$ 。密度还可以用堆积分数 η 表示, 其定义是 N 个球的总体积与占据空间体积之比,

$$\eta = \frac{N}{V} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 = \frac{\pi}{6} \rho^*. \quad (4.1.2.4-1)$$

因为势能值除了零就是无穷大, 不好用来作为能量的单位, 所以采用热能 kT 作为能量单位, 总动能为

$$\frac{E}{NkT} = \frac{3}{2}, \quad (4.1.2.4-2)$$

则约化时间和约化速度分别为

$$t^* = \frac{t}{\sigma\sqrt{m/kT}}, \quad v^* = v\sqrt{m/kT}. \quad (4.1.2.4-3)$$

对于初始位置的选取, 由于硬球是不能互相重叠的, 因此采用随机方法选取其空间坐标将是极为耗时的, 除非密度非常小。因此, 将它们布置在一个晶格中将是更好的方法, 特别是如果已知它们在给定物理条件下的晶格。由于氩原子已知是按面心立方结晶的, 因此对单原子分子的模拟, 通常是以面心立方开始的。

面心立方(设格子常数为 a)的元胞有4个原子格点位置: $(0,0,0)$ 、 $(0, \frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a)$ 、 $(\frac{1}{2}a, 0, \frac{1}{2}a)$ 、 $(\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a, 0)$ (图4.1.2.4-1), 其格子填满 N 个粒子后, $N=4I^3$ (I 是整数), 因此, 简单流体的模拟常用32、108、256、500、864等粒子数。最大密集堆积时, $\sigma^2 = 2(a/2)^2$, 即 $a = \sigma\sqrt{2}$, 故

$$\eta_{\max} = \rho\sigma^3 \frac{\pi}{6} = \frac{n}{a^3} \sigma^3 \frac{\pi}{6} = \frac{\pi}{6} \sqrt{2} = 0.74048. \quad (4.1.2.4-4)$$

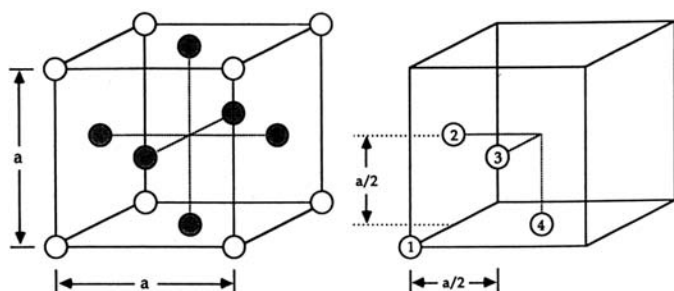


图4.1.2.4-1 面心立方格子(左)与元胞中的原子位置(右)。

4.1.2.5 趋于平衡

在相空间中看体系趋于平衡的过程, 就是使轨迹从任意给定的初始点运动到最可能的区域—平衡态区域的过程。为了监控该趋于平衡的过程, 需要用两个参数, 分别用于跟踪原子位置无序度的变化以及速度的Maxwell分布的演化。

对于从晶格起始的模拟, 我们采用平移序参数作为位置参数。对面心立方晶格, Verlet引入的平移序参数定义为:

$$\lambda = \frac{1}{3}(\lambda_x + \lambda_y + \lambda_z); \quad (4.1.2.5-1)$$

$$\lambda_x = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \cos(4\pi x_i/a). \quad (4.1.2.5-2)$$

起始时, 由于所有的位置坐标分量的值均是 $a/2$ 的整数倍, 故 $\lambda = 1$ 。当原子完全

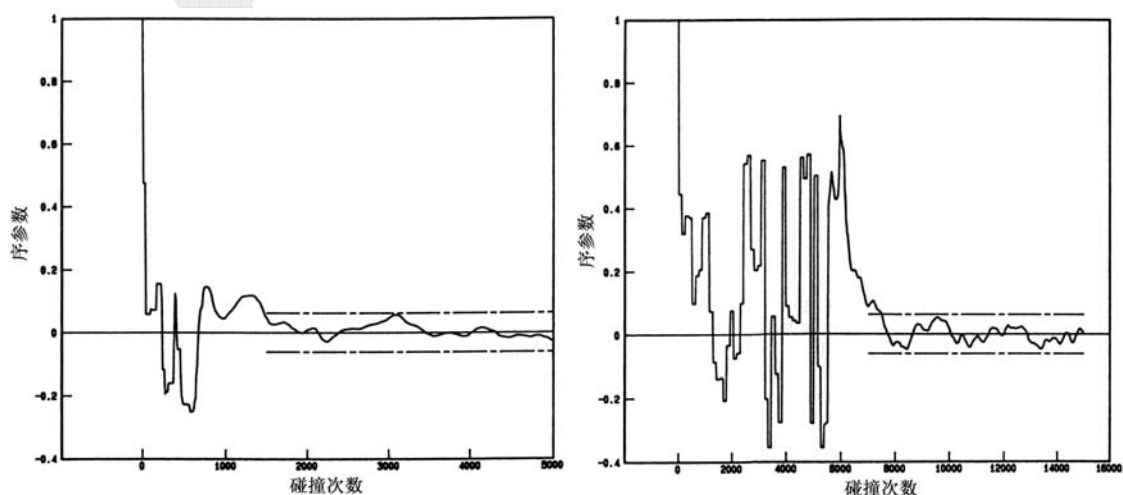


图4.1.2.5-1 瞬时序参数随碰撞次数的变化, 初始晶格为面心立方, $\eta = 0.4$ 。(左) 128个球在容器的左半中有相同的正向速度, 另128个球右半中有相同的反向速度。当碰撞次数超过1500时, 涨落大小为 $\pm 1/\sqrt{N} = \pm 0.0625$; (右) 256个球交替取相同正向速度和反向速度, 超过7000次碰撞后才达到平衡。

从格点位置融解开来后, 原子位置的分布是很随机的, λ 在0附近进行涨落, 其幅度为 $1/\sqrt{N}$ 。因此, 随着模拟的进行, λ 逐渐由1衰变为0。至于进入稳定的涨落阶段所需的时间依赖于初始化的速度分布, 随机指定的初始速度有利于快速趋于平衡。对于其他初始化晶格, 可以定义类似的序参数。序参数的重要性不仅在于表征初始晶格的融解, 而且还可以监控亚稳态结构的出现 (图4.1.2.5-1)。

对于速度分布的演化, 当然可以也可以直接统计 $f(\mathbf{v})$ 本身, 但这有点太麻烦了, 我们可以用一个数即 Boltzmann H 函数来表征。在 Maxwell 分布下, 一个物理量的平均为

$$\langle A(v_x) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} A(v_x) f(v_x) dv_x, \quad (4.1.2.5-3)$$

而 H 函数的定义为

$$H_x = \langle \ln f \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) \ln f(v_x) dv_x, \quad (4.1.2.5-4)$$

由于 $0 < f < 1$, 故 $H < 0$ 。由于平衡态分布是最可几分布, 因此从任意指定的非平衡初始分布出发的模拟, 其 H 值将会逐步减小至 Maxwell 分布下的 H 值。

模拟中为了得到速度分布 $f(v_x)$, 我们选取一个小区间 Δv_x , 然后统计速度在 $v_x \pm \frac{1}{2}\Delta v_x$ 内的粒子数, 该统计操作等价于 δ 函数, 即

$$f(v_x) \Delta v_x = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \delta(v_x - v_{xi}) \Delta v_x. \quad (4.1.2.5-5)$$

对应的瞬时 H 函数为

$$H_x = \sum_{\Delta v_x} f(v_x) \ln f(v_x) \Delta v_x; \quad (4.1.2.5-6)$$

$$H = \frac{1}{3} (H_x + H_y + H_z). \quad (4.1.2.5-7)$$

对 (4.1.2.5-1) 中所示的两种情形, 图 (4.1.2.5-2) - (4.1.2.5-3) 分别给出相应的速度分布和瞬时 H 函数。在模拟足够多次后, 分布趋于 Maxwell 分布, H

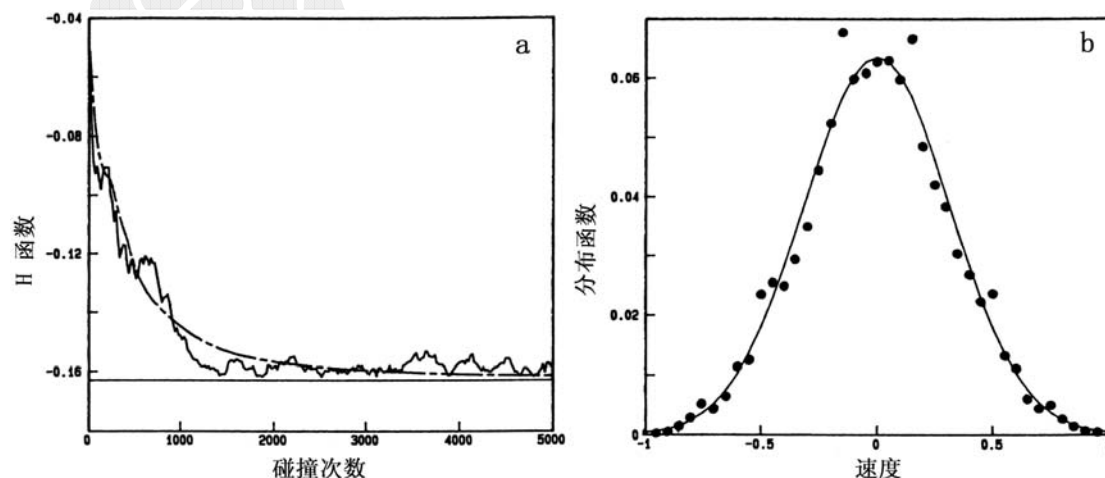


图4.1.2.5-2 对应于图 (4.1.2.5-1) 中左图的计算条件: (左) 瞬时 H 函数 (实线) 和平均 H 函数 (虚线) 随碰撞次数的变化, $H=-0.163$ 对应于 Maxwell 分布下的值; (右) 将头5000次碰撞进行平均得到的速度分布。

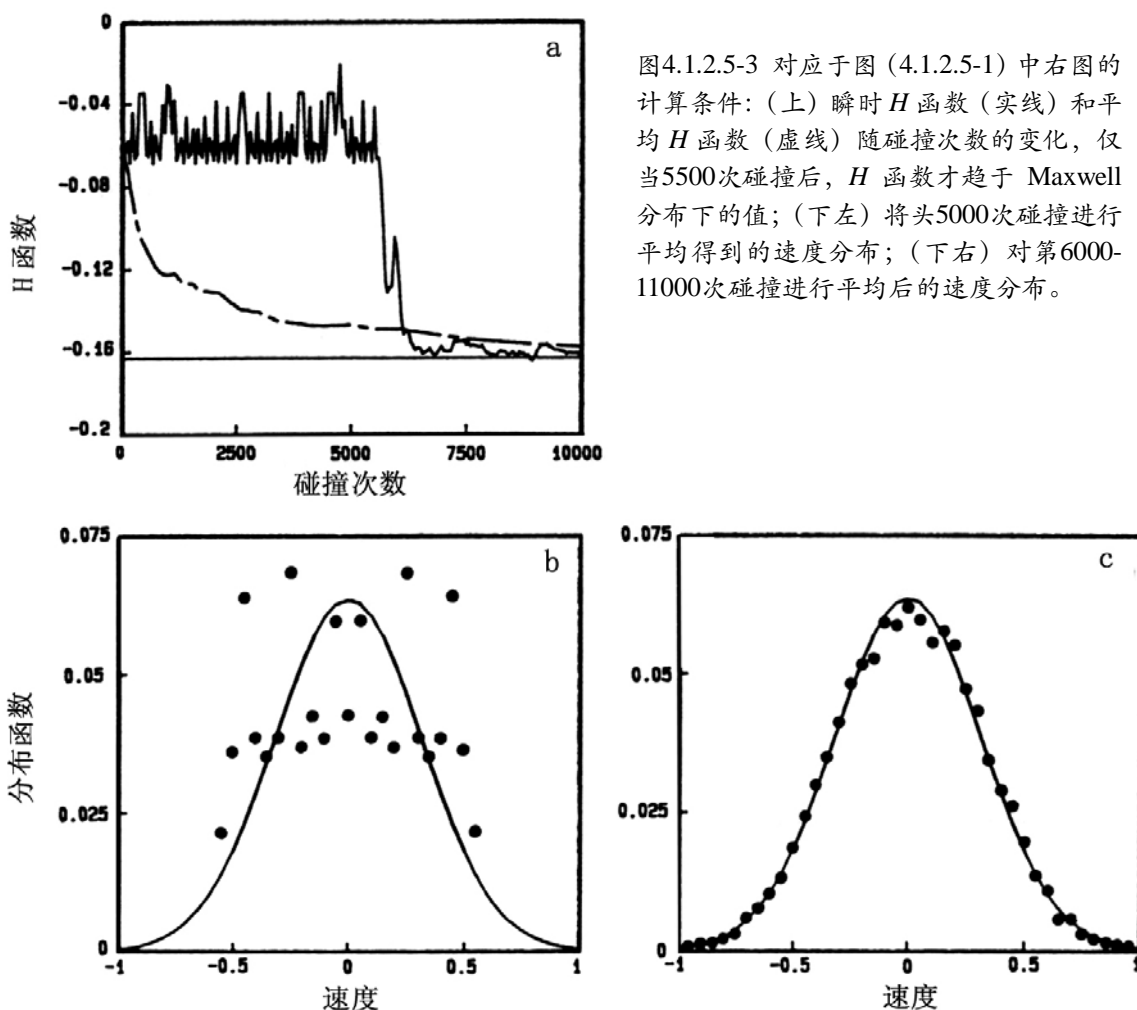


图4.1.2.5-3 对应于图(4.1.2.5-1)中右图的计算条件: (上) 瞬时 H 函数(实线)和平均 H 函数(虚线)随碰撞次数的变化, 仅当5500次碰撞后, H 函数才趋于 Maxwell 分布下的值; (下左) 将头5000次碰撞进行平均得到的速度分布; (下右) 对第6000-11000次碰撞进行平均后的速度分布。

函数也趋于Maxwell分布下的 H 函数值。 H 函数也可以用于监控动量空间中亚稳态结构的出现。

4.1.2.6 状态方程

由 d 维空间运动的经典粒子的热力学状态方程(2.3.4.2-4)式, 定义相对压力或压缩率

$$Z \equiv \frac{PV}{NkT} = 1 + \frac{1}{dNkT} \overline{\sum_{i<j} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij}}, \quad (4.1.2.6-1)$$

其中的平均是对时间的平均。

由于硬球之间只有在碰撞时才施有力, 无需对所有粒子对求和, 因此我们将把上式中的时间平均改写成在时间段 t 内对所有碰撞的维里求和,

$$Z \equiv 1 + \frac{1}{3NkT} \frac{1}{t} \int_0^t \delta(\tau - t_c) (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij}) d\tau, \quad (4.1.2.6-2)$$

t_c 是粒子对 i 和 j 碰撞的时间。由于作用力可以用加速度表示, 设 $\Delta \mathbf{v}_{ij}$ 是相对速度的变化, 将上式中的积分改为有限求和,

$$Z \equiv 1 + \frac{1}{3NkT} \frac{1}{t} \sum_{c=1}^{N_c} m \Delta \mathbf{v}_{ij}(t_c) \cdot \mathbf{r}_{ij}(t_c), \quad (4.1.2.6-3)$$

其中 N_c 是 t 时间段内粒子碰撞的总次数。由于碰撞球是镜面反射, $\Delta \mathbf{v}_{ij}$ 总是沿着 \mathbf{r}_{ij} 方向, 且 $|\mathbf{r}_{ij}(t_c)| = \sigma$, 再代入 (4.1.2.4-2) 式, 得

$$Z = 1 + \frac{m\sigma}{2E} \frac{1}{t} \sum_{c=1}^{N_c} |\Delta \mathbf{v}_{ij}(t_c)|. \quad (4.1.2.6-4)$$

该式容易计算, 因为每次碰撞时都要计算 $\Delta \mathbf{v}_{ij}$ 。由此, 我们可以求出由于相互作用势的引入带来的非理想气体的压力, 它正是分子模拟中进行统计分析和待求的主要结果。

计算结果显示, 硬球体系在高密度 ($\eta > 0.545$) 下呈现固态, 即保持起始的面心立方格子, 有长程有序和自扩散系数很小; 而在低密度 ($\eta < 0.494$) 下为流体特征, 即格子会融解, 体系无长程有序及扩散系数值有适当大小 (图4.1.2.6-1)。在中间的相变区域 ($0.494 < \eta < 0.545$), 其体系处于亚稳态, 在固相和液相之间变动, 亚稳态的寿命与尺度 N 的大小有关。对于 $\eta > 0.5$ 且起始状态是无序的体系, 通常亚稳态流体会在模拟的时间中一直保持下去, 仅仅因为使它固化需要太长的时间。无吸引势相互作用的体系中的固化是由于不可形变的物体堆积在较小的空间中造成的几何结果。该硬球体系不能描述气-液相变。

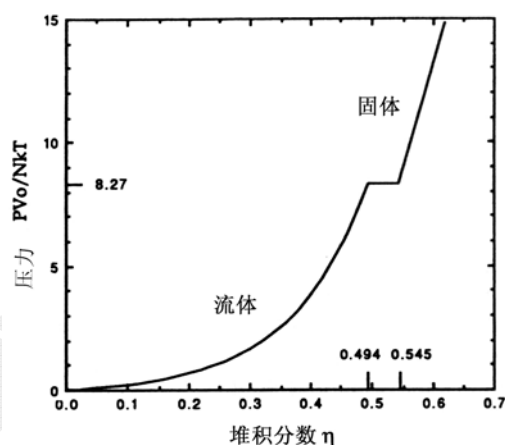


图4.1.2.6-1 硬球体系的压力-密度相图。 V_0 对应于密堆积 ($\eta = 0.7405$) 下的体积。

[作业]: 采用 <http://www.compsoc.man.ac.uk/~lucky/Democritus> 的 Experiment 栏目中所示的分子动力学模拟演示软件, 按照各项提示, 演习各种条件下的模拟结果。将此过程和主要结果 (可用抓图软件) 汇总成报告。

4.1.3 微正则系综的分子动力学

4.1.3.1 运动方程

分子动力学方法的原理非常简单, 给定 N 个 (约为 $10^2 - 10^6$) 相互作用粒子的势能函数 $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, 然后求解其经典运动方程。其解就给出了相空间的轨迹 $\{\mathbf{p}_1(t), \mathbf{p}_2(t), \dots, \mathbf{p}_N(t), \mathbf{r}_1(t), \mathbf{r}_2(t), \dots, \mathbf{r}_N(t)\}$ 。

考虑没有外场且势能函数可表成对势能的和之情形,

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i>j} u(r_{ij}), \quad (4.1.3.1-1)$$

其中 $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ 是两个粒子的间距, u 是 §2.3.4.1 中给出的两体势能或称为对势。作用在第 i 个粒子上的力即为

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} = \sum_{j \neq i} \mathbf{f}_{ij}, \quad (4.1.3.1-2)$$

而 \mathbf{f}_{ij} 是由 j 粒子作用在 i 粒子上的力，

$$\mathbf{f}_{ij} = -\frac{\partial u(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_{ij}} = -\frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (4.1.3.1-3)$$

Newton运动方程为，

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i \quad (4.1.3.1-4)$$

我们以LJ势能来举例说明，该势能较好地描述了惰性气体元素氦、氦等分子间的相互作用，也可用于许多球形分子如 CH_4 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ 等。对于氦，(2.3.4.1.2)式中的常数为： $\varepsilon/k_B = 120 \text{ K}$ ， $\sigma = 0.34 \text{ nm}$ 。因此有，

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = 4\varepsilon \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (4.1.3.1-5)$$

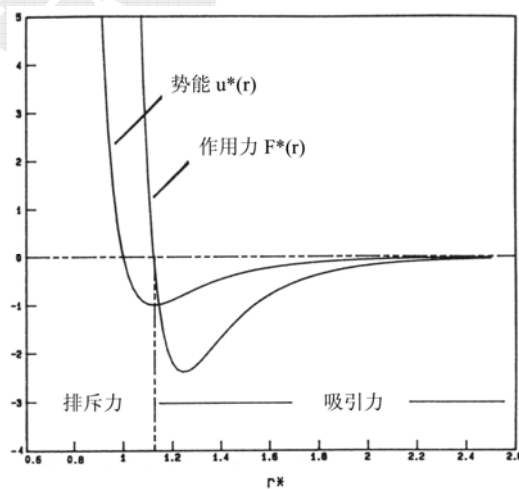
运动方程为，

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i = 48\varepsilon \sum_{i \neq j}^N \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2}, \quad (4.1.3.1-6)$$

再次引入§2.3.4.4中规定的约化单位，即长度单位为 σ ，能量单位为 ε ，质量单位为 m ，时间单位为 $\tau = \sigma\sqrt{m/\varepsilon}$ ，温度单位为 ε/k_B ，密度单位为 σ^{-3} 。在约化单位下，无量纲物理量用*号表示后则为：
 $r^* = r/\sigma$ ， $u^* = u/\varepsilon$ ， $t^* = t/\tau$ ， $\rho^* = \rho\sigma^3$ ，
 $P^* = P\sigma^3/\varepsilon$ ， $T^* = kT/\varepsilon$ ， $F^* = F\sigma/\varepsilon$ 。

再次省略*号后，

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i = 48 \sum_{i \neq j}^N \left(r_{ij}^{-14} - \frac{1}{2} r_{ij}^{-8} \right) \mathbf{r}_{ij} \quad (4.1.3.1-7)$$



图(4.1.3.1-1)显示约化单位下的LJ势能和作用力。

4.1.3.2 截断势

如§2.3.4.4中所述，为了节省计算资源，需要将势能在适当远处截断。处理势能的截断方法有几种，它们对于Monte Carlo模拟和分子动力学模拟的作用是不同的。最简单的方式是直接采用(2.3.4.4-2)式，由于势能在截断处是非连续的，在分子动力学中意味着作用力的奇点即脉动力。一方面，分子动力学算法中难以处理脉动力。另一方面，它造成粒子能量的一个小跳跃，许多这样的事件将破坏能量守恒。故简单截断不易用在分子动力学中，但对压力作了脉动修正后可以用于Monte Carlo模拟中。

分子动力学中往往采用势能截断和移位, 以使得截断半径处的势能为零, 即

$$u_c(r) = \begin{cases} u(r) - u(r_c), & r \leq r_c, \\ 0, & r > r_c \end{cases} \quad (4.1.3.2-1)$$

它消除了脉动力。具有截断移位势能的体系的压强和势能不同于非截断势能以及简单截断势能体系的情况, 对压强和势能可以增加尾部修正项来弥补。压强的尾部修正仍是 (2.3.4.4-6) 式, 无脉动压强项。势能的尾部修正 (2.3.4.4-4) 式中需要增加一项,

$$\Delta u^{tail} = \frac{1}{2} \int_{r_c}^{\infty} \rho(r) u(r) 4\pi r^2 dr + \frac{1}{2} \int_0^{r_c} \rho(r) u(r_c) 4\pi r^2 dr. \quad (4.1.3.2-2)$$

对于有自由表面的情形, 截断引起的尾部修正很难估算。截断半径通常取为 $r_c^* = 2.5$, 此处有 $u^*(2.5) = -0.0163$, $F^*(2.5) = -0.039$ 。另外一个常用的截断半径为 $r_c^* = 3.2$ 。

(4.1.3.2-1) 式中, 尽管发散的脉动力消除了, 但力仍然不是连续的, 因此, 另外一种移位势能为

$$u_c(r) = \begin{cases} u(r) - u(r_c) - u'(r_c)(r - r_c), & r \leq r_c, \\ 0, & r > r_c \end{cases} \quad (4.1.3.2-3)$$

它保证了力和势能都是连续的。至于金属和半导体的势能, 因为在设计时就考虑到了截断半径, 因此在 r_c 处, 势能和1阶、2阶导数都为零。

4.1.3.3 最小映像判据与元胞列表法

在周期性边界条件下, 不仅是真实粒子而且映像粒子 (该粒子在其它周期性重复单元中的映像) 也可对其它粒子施加作用力 (图2.3.4.4-1), 力的一般表示为

$$\mathbf{F}_i = - \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{\mathbf{n}} \frac{\partial u(\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{nL})}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad (4.1.3.3-1)$$

其中 $\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{nL} = \mathbf{r}_i - (\mathbf{r}_j + \mathbf{nL})$ 。当作用力范围比边长还要小的话, 只需考虑原胞周围的26个近邻重复单元 (镜像元胞) 中的映像粒子, 即

$$\mathbf{F}_i = - \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{n_x=-1}^1 \sum_{n_y=-1}^1 \sum_{n_z=-1}^1 \frac{\partial u(\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{nL})}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (4.1.3.3-2)$$

上式中的27项中只有1项满足 $|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{nL}| < L/2$, 因此, 如果势能的截断半径取为 $r_c \leq L/2$, 则对 $i-j$ 粒子

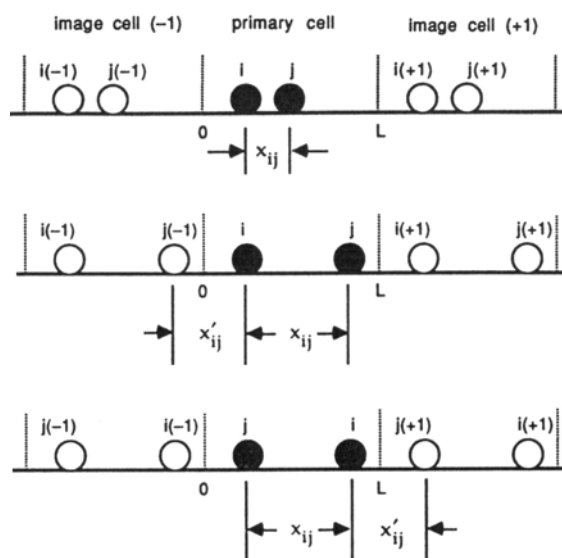


图4.1.3.3-1 一维周期性边界条件下, 应用最小映像判据决定两个粒子之间的作用力时所可能出现的三种情形。

对, 只有一个 j 粒子或其映像粒子才对 i 粒子有作用力, 相互作用距离是27个可能距离中最小的那个, 这就是最小映像判据, 一对粒子只有一对作用力。

我们以一维周期性边界条件下的情形举例说明如何求寻最小映像距离。如图(4.1.3.3-1)所示, 边长为 L 的原胞中有两个粒子 $i(0)$ 和 $j(0)$, 它有两个近邻重复单元, 即 $n_x = 1$ 和 $n_x = -1$, 故对三个 n_x 取值 ($n_x = -1, 0, 1$), 只有一个会给出最小距离 $|x_{ij} - n_x L|$:

在第一种情况下, $n_x = 0$, $|x_{ij}| < L/2$, 因此 $i(0)$ 只与原胞中的 $j(0)$ 粒子作用, 与其它映像粒子的距离均大于 $L/2$, 也即大于 r_c 而不发生相互作用; 第二种情形下, $n_x = -1$, $x_{ij} < -L/2$, 故 $i(0)$ 不与原胞中的 $j(0)$ 粒子作用, 但它与左边的映像粒子 $j(-1)$ 的距离在作用半径 r_c 之内。因此, 此时的作用距离为,

$$x_{ij} \rightarrow x'_{ij} = x_{i(0)} - x_{j(-1)} = x_{i(0)} - [x_{j(0)} - L] = x_{ij} + L. \quad (4.1.3.3-3)$$

此时 $i(0)$ 与右边映像粒子 $j(+1)$ 的距离大于 $L/2$, 不发生相互作用。第三种情形下, $n_x = 1$, $x_{ij} > L/2$, 故 $i(0)$ 不与原胞中的 $j(0)$ 粒子作用, 但它与右边的映像粒子 $j(1)$ 的距离在作用半径 r_c 之内。因此, 此时的作用距离为,

$$x_{ij} \rightarrow x'_{ij} = x_{i(0)} - x_{j(1)} = x_{i(0)} - [x_{j(0)} + L] = x_{ij} - L. \quad (4.1.3.3-4)$$

对于三维周期性边界条件, 将上述距离替换方法应用于每个笛卡儿坐标分量。如对 x 分量, $x_{ij} \rightarrow x_{ij} - n_x L$: 当 $-L/2 \leq x_{ij} \leq L/2$, 则 $n_x = 0$; 当 $x_{ij} < -L/2$, 则 $n_x = -1$; 当 $x_{ij} > L/2$, 则 $n_x = 1$ 。同样需对 y 和 z 分量作类似替换。但是, 必须注意到该替换后的距离只能用于力的计算上, 而不能用来估计速度。速度的计算时仍需使用 $i(0)$ 与的 $j(0)$ 之间的真实距离。实际扫描26个近邻重复单元时, 只需扫描其边长一半中的粒子。基于该种截断半径下的加速算法称为链接列表法或元胞列表法, 它也就是§2.3.4.5中所述的元胞列表法(只不过现在的元胞边长取为 $L \geq 2r_c$, 而非 r_c)。

应用周期性边界条件的目的是为了消除有限尺度下的表面效应, 但有时我们确实需要研究真正的表面效应, 如表面融化过程。这时, 我们可以研究一个厚的片材, 它在 z 方向没有周期性, 但在 x 和 y 方向上施加周期性边界条件, 即将 xy 平面处理成无穷大的。对于厚片材, 可以认为其内部的原子运动与无穷大块材的情形接近, 上下两个自由面上的原子运动没有耦合效应, 可以近似为半无穷大块材的表面情形。类似地, 如果只保留一个方向上的周期性边界条件, 则模拟的是一维线体系, 完全没有周期性边界条件则对应原子团簇。

4.1.3.4 周期性边界条件下的 Verlet 列表法

Verlet列表法在周期性边界条件下需要进行扩展, 这就是Bekker方法。将式(4.1.3.3-1)式写为

$$\mathbf{F}_i = \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{\mathbf{n}} \mathbf{f}_{i(j,\mathbf{n})}, \quad (4.1.3.4-1)$$

它是 i 粒子与原胞和镜像元胞中的所有 j 粒子的相互作用和。由于，

$$\mathbf{f}_{i(j,n)} = \mathbf{f}_{(i,-n)j} = -\mathbf{f}_{(j,n)i} = -\mathbf{f}_{j(i,-n)}, \quad (4.1.3.4-2)$$

故有，

$$\mathbf{F}_i = \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{\mathbf{n}} \mathbf{f}_{(i,n)j}, \quad (4.1.3.4-3)$$

即将 i 粒子所受的力改为，原胞和镜像元胞中的所有 i 粒子与原胞中的 j 粒子的相互作用力和（图 4.1.3.4-1）。 i 粒子在每个镜像元胞中都有一个列表，它只含有原胞中可与 i 粒子发生相互作用的那些粒子。在力和能量的计算中，则不需用最近邻判据。

Verlet 列表在计算相互作用力时需要计算的对距离数比元胞列表法要小，但当粒子数很大时，计算量正比于 N^2 ，而元胞列表法则正比于 N 。

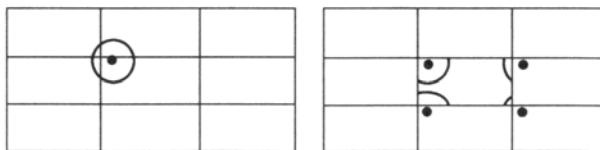


图 4.1.3.4-1 (左) 每个粒子有一个 Verlet 列表的通常方法；(右) Bekker 方法，每个粒子的周期性映像都有其自己的 Verlet 列表，表中只含有在原胞中的粒子。

4.1.3.5 模拟步骤

和硬球的模拟类似，具体模拟步骤分为初始化、趋于平衡、求结果三个阶段。

初始化阶段是给出系统的状态参数、软球的初始位置和速度：1) 首先给定粒子数 N 、密度 ρ 、截断半径 r_c （以及温度 T ，如果是正则系综的话），原胞边长取为 $L \geq 2r_c$ ；2) 给定初始位置坐标 $\{\mathbf{r}_i(0), i=1, \dots, N\}$ ，可以采用固定的格子坐标，也可以随机地偏离固定格子，甚至完全随机分布（因为软球是可以重叠的）；3) 给定初始速度 $\{\mathbf{v}_i(0), i=1, \dots, N\}$ ，该速度值大小和分布无关紧要，可以从 $[-1, 1]$ 区间的均匀分布或 Boltzmann 分布中随机选取，但要保证总动量为零；4) 构造 Verlet 列表或元胞列表。

趋于平衡阶段就是对下面过程执行给定最大时间步数的循环，以使粒子彻底失去初始制备条件的记忆，是否达到平衡需要监控一些描述体系的物理量：5) 对下面 6-10 步骤执行循环；6) 该步是分子动力学模拟中最耗时的部分即力的计算，求出 Verlet 列表中所有粒子对之间的作用力的 x, y, z 分量；7) 增加时间步长 h ，根据运动方程的 Verlet 算法将所有粒子的坐标前进一步；8) 计算体系的瞬时温度、动能、势能和总能以及其它监控系统是否趋于平衡的物理量；9) 将周期边界条件运用于每一个在 Δt 后离开原胞的粒子空间位置；10) 更新 Verlet 列表。

最后阶段：11) 达到平衡后可以在一定的时间内计算物理量的统计平均值。

由于微正则系综中粒子体系的总能量 E （动能 + 势能）是一恒定值，但我们更希望要求体系的温度是一恒定值 T （即正则系综），为此，在速度 Verlet 算法中可以对粒子速度重新标度。根据动能均分定理 $\frac{1}{2}mv_{x,y,z}^2 = \frac{1}{2}k_B T$ ，我们定义粒子的瞬时温度 T^* ，

$$\frac{1}{2}d(N-1)k_B T^* = \frac{1}{2} \sum_i m v_i^2; \quad (4.1.3.5-1)$$

其中 d 是空间维数, $N-1$ 因子是因为总动量守恒条件使得独立速度变量减少。因此, 第7步的速度 Verlet 算法中对粒子速度进行调整, 将每个粒子的速度乘以一个因子 $\sqrt{T/T^*}$ 后就能使粒子的速度与指定的温度相一致。这样, 保持动能守恒或温度一定, 相当于由微正则系综过渡到正则系综。

4.1.3.6 平衡态判定

§4.1.2.5中引入的序参数 λ 和 H 函数可以用来监控系统趋于平衡的过程。孤立体系达到热力学平衡态(热平衡、力学平衡、化学平衡)的一个充分必要判据是熵最大, 但熵不易由力学量的时间平均而得到, 因此需要其它的判据条件。达到平衡态时必须满足:

1) 由于总能量是常数, 因此动能和势能的涨落的关系是 $\Delta K = -\Delta U$; 2) 每个速度分量都应满足 Boltzmann 分布 (4.1.2.5-5) 式, 即

$$f(v_x)\Delta v_x = f(v_y)\Delta v_y = f(v_z)\Delta v_z, \quad (4.1.3.6-1)$$

由此各速度分量平方的平均相等,

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = k_B T / m; \quad (4.1.3.6-2)$$

3) 温度、压力等热力学量应在一个稳定的平均值附近涨落(涨落大小为 $1/\sqrt{N}$)。4) 热力学量对小的微扰是稳定的。如图(4.1.3.6-1)中, 对体系加温并迅速撤去(将速度乘以一个放大因子, 一定步数后再改为原温度下的速度标定因子)后, 体系状态不受扰动。但如果体系是处于亚温态的话, 则热力学量会有大的变化; 5) 如果将体系化分为小等分体系, 物理量在每个小体系下的时间平均应该相等。

当模拟的体系处于融化曲线附近时, 需要判断模拟的结果到底是液态还是固态。第一个判断因子是平移序参数(4.1.2.5-1)式, 第二种是均方位移,

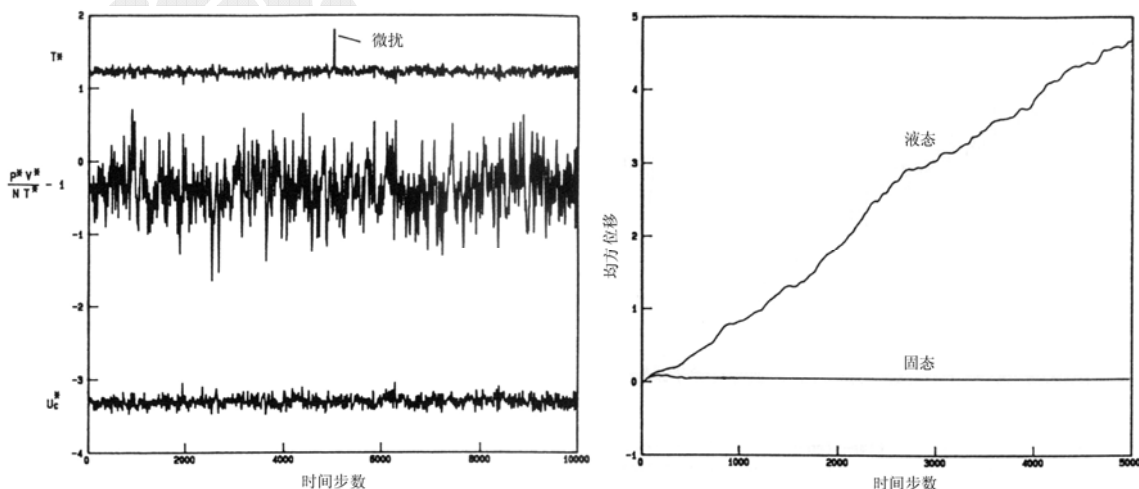


图4.1.3.6-1 处于平衡态的体系对微扰是稳定的。在第5000步时, 将系统温度变为1.5倍。上曲线为温度, 中为压强, 下为势能。

图4.1.3.6-2 均方位移常用于判断体系是固态还是液态。

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]^2 \quad (4.1.3.6-3)$$

对于固体，它等于常数（图4.1.3.6-2）。而在液态时，它是与时间成正比的，与（1.4.1.1-7）式相同，这是因为液态中的原子可以流动扩散。

第三个因子是对关联分布函数 $g(r)$ （2.3.4.2-2）式，晶态时它有特定的结构。

4.1.4 运动方程积分算法

4.1.4.1 Verlet 型算法

计算了粒子间的相互作用力后，就可以对Newton运动方程积分。最简单通常也是最好的方法是用Verlet算法，将（3.1.2.8-3）式写为

$$x(t+h) = 2x(t) - x(t-h) + h^2 F(t)/m + O(h^4), \quad (4.1.4.1-1)$$

在对位置的大量积分步之后，其坐标的累计误差将达到 $O(h^2)$ 。该算法在时间反演（ $h \rightarrow -h$ ）下是不变的，意味着将运动方程积分一段时间后再用当前的两个点起始做时间反演的话，相空间中的轨迹将完全沿原路返回。

注意Verlet算法中并不使用速度来计算新的位置。但我们需要知道速度以计算动能 K ，以此来监测总能 $E = K + V$ 是否守恒，它是分子动力学中验证计算结果是否正确的最重要判据。根据空间轨迹的知识可以求得速度，它为中心差分

$$v(t) = \frac{x(t+h) - x(t-h)}{2h} + O(h^2), \quad (4.1.4.1-2)$$

即用该算法得到的速度是一阶的。Verlet算法中的速度和位置是不对称的，最早的方法中速度远没位置重要，这是与相空间中轨迹的速度坐标和位置坐标等价的概念不符的，更为现代的方法已经改正了这点。

利用半步长的速度值，

$$v(t+h/2) = \frac{x(t+h) - x(t)}{h} + O(h^2), \quad (4.1.4.1-3)$$

可以将Verlet算法改写成对精度误差敏感性较小的蛙跳法，

$$\begin{aligned} v(t+h/2) &= v(t-h/2) + hF(t)/m + O(h^2) \\ x(t+h) &= x(t) + hv(t+h/2) + O(h^4) \end{aligned} \quad (4.1.4.1-4)$$

该方法是从Verlet算法导出的，产生相同的空间轨迹。需注意的是，速度和位置并未在同一时间定义，结果是动能和势能也并未同时定义。因此蛙跳法中不能直接计算总能量。

还可以将Verlet算法重写成一种同时计算位置和速度的形式 - 速度Verlet法。坐标用Taylor展开，

$$x(t+h) = x(t) + v(t)h + h^2 F(t)/2m, \quad (4.1.4.1-5)$$

速度则是用

$$v(t+h) = v(t) + h[F(t+h) + F(t)]/2m. \quad (4.1.4.1-6)$$

只有在计算完新的位置和新的力之后,才可以计算新的速度。该算法实际上等价于原来的 Verlet 算法,为了证明这点,将式(4.1.4.1-5)改写成

$$x(t+2h) = x(t+h) + v(t+h)h + h^2 F(t+h)/2m; \quad (4.1.4.1-7)$$

$$x(t) = x(t+h) - v(t)h - h^2 F(t)/2m, \quad (4.1.4.1-8)$$

两式相加得

$$x(t+2h) + x(t) = 2x(t+h) + [v(t+h) - v(t)]h + h^2 [F(t+h) - F(t)]/2m, \quad (4.1.4.1-9)$$

代入(4.1.4.1-6)式后,得

$$x(t+2h) + x(t) = 2x(t+h) + h^2 F(t+h)/m, \quad (4.1.4.1-10)$$

它正是在 $t+h$ 时刻的(4.1.4.1-1)式。

另外有两种算法产生与 Verlet 算法相同的轨迹,但速度的估计更好。第一个是 Beeman 算法,它看上去与 Verlet 算法相当不同:

$$x(t+h) = x(t) + v(t)h + h^2 [4F(t) - F(t-h)]/6m; \quad (4.1.4.1-11)$$

$$v(t+h) = v(t) + h[2F(t+h) + 5F(t) - F(t-h)]/6m, \quad (4.1.4.1-12)$$

但将式(4.1.4.1-12)代入到式(4.1.4.1-11)后就可以验证,位置其实满足 Verlet 算法:

$$\begin{aligned} x(t+2h) &= x(t+h) + v(t+h)h + h^2 [4F(t+h) - F(t)]/6m \\ &= x(t+h) + v(t)h + h^2 F(t+h)/m + h^2 [4F(t) - F(t-h)]/6m. \\ &= 2x(t+h) - x(t) + h^2 F(t+h)/m \end{aligned} \quad (4.1.4.1-13)$$

但该算法下,速度比原来的 Verlet 算法更准确,结果使总能量守恒更好些。

Beeman 算法的缺点是速度的表达式并没有时间可逆对称性。这一问题的一个很简单的解决方法是采用速度校正的 Verlet 算法,其中位置和速度的误差级为 $O(h^4)$ 。对 $x(t+2h)$ 、 $x(t+h)$ 、 $x(t-h)$ 和 $x(t-2h)$ 分别作 Taylor 展开,有

$$\begin{aligned} x(t+2h) &= x(t) + v(t)2h + \dot{v}(t)(2h)^2/2! + \ddot{v}(t)(2h)^3/3! + \dots \\ x(t+h) &= x(t) + v(t)h + \dot{v}(t)h^2/2! + \ddot{v}(t)h^3/3! + \dots \\ x(t-h) &= x(t) - v(t)h + \dot{v}(t)h^2/2! - \ddot{v}(t)h^3/3! + \dots \\ x(t-2h) &= x(t) - v(t)2h + \dot{v}(t)(2h)^2/2! - \ddot{v}(t)(2h)^3/3! + \dots \end{aligned} \quad ; \quad (4.1.4.1-14)$$

联立这些方程后,得

$$12v(t)h = 8[x(t+h) - x(t-h)] - [x(t+2h) - x(t-2h)] + O(h^4). \quad (4.1.4.1-15)$$

或者是, 将 $v(t+h/2)$ 和 $v(t-h/2)$ 分别作 Taylor 展开, 得

$$\begin{aligned} v(t) &= [v(t+h/2) + v(t-h/2)]/2 + [\dot{v}(t-h) - \dot{v}(t+h)]/16 + O(h^4) \\ &= [v(t+h/2) + v(t-h/2)]/2 + [F(t-h) - F(t+h)]/16m \end{aligned} \quad (4.1.4.1-16)$$

注意, 式 (4.1.4.1-15) 中的速度 $v(t)$ 需要首先知道其后时间下的位置, $x(t+h)$ 和 $x(t+2h)$ 。而式 (4.1.4.1-16) 中的速度 $v(t+h/2)$ 需要其后时间的力 $F(t+h)$ 。

4.1.4.2 Gear 预报 - 校正法

分子动力学中最常用的预报 - 校正法来自于 Gear 设计的一组方法, 它由预报 - 力计算 - 修正等三步构成。其基本思想是用 t 时刻位置和初始的 n 阶导数的信息来预测在 $t+h$ 时刻位置和 n 阶导数; 计算在预测位置的力或加速度, 但可以发现这些加速度并不等于预测值; 因此, 用该误差作为校正信号调整对加速度的预测, 再进一步改进对位置和其它 $n-1$ 阶导数的估计。例如, $n=5$ 的情形下:

1) 预报: 将 $x(t+h)$ 用五阶 Taylor 级数展开, 于是, 每一步需要知道 1-5 阶导数, 它们也由 Taylor 展开给出:

$$x(t+h) = x(t) + \dot{x}(t)h + \ddot{x}(t)h^2/2! + x^{(3)}(t)h^3/3! + x^{(4)}(t)h^4/4! + x^{(5)}(t)h^5/5!; \quad (4.1.4.2-1)$$

$$\dot{x}(t+h) = \dot{x}(t) + \ddot{x}(t)h + x^{(3)}(t)h^2/2! + x^{(4)}(t)h^3/3! + x^{(5)}(t)h^4/4!; \quad (4.1.4.2-2)$$

$$\ddot{x}(t+h) = \ddot{x}(t) + x^{(3)}(t)h + x^{(4)}(t)h^2/2! + x^{(5)}(t)h^3/3!; \quad (4.1.4.2-3)$$

$$x^{(3)}(t+h) = x^{(3)}(t) + x^{(4)}(t)h + x^{(5)}(t)h^2/2!; \quad (4.1.4.2-4)$$

$$x^{(4)}(t+h) = x^{(4)}(t) + x^{(5)}(t)h; \quad (4.1.4.2-5)$$

$$x^{(5)}(t+h) = x^{(5)}(t). \quad (4.1.4.2-6)$$

2) 力计算: 计算作用力 $F(t+h)$, 即预测二阶导数 $\ddot{x}_p(t+h) = F(t+h)/m$, 其误差为

$$\Delta\ddot{x} = \ddot{x}(t+h) - \ddot{x}_p(t+h). \quad (4.1.4.2-7)$$

3) 校正: Gear 的二阶微分方程中的 n 阶校正为

$$x_c^{(m)} = x_p^{(m)} + C_m \Delta\ddot{x} \quad (m=1, \dots, n-1). \quad (4.1.4.2-8)$$

其中 C_m 为 m 阶导数的校正系数, 它们的选取原则是为了使算法最为稳定。 $n=4$ 时, $C_0 = \frac{1}{6}, C_1 = \frac{5}{6}, C_2 = 1, C_3 = \frac{1}{3}$; $n=5$ 时, $C_0 = \frac{19}{120}, C_1 = \frac{3}{4}, C_2 = 1, C_3 = \frac{1}{2}, C_4 = \frac{1}{12}$;

$n=6$ 时, $C_0 = \frac{3}{16}$, $C_1 = \frac{251}{360}$, $C_2 = 1$, $C_3 = \frac{11}{18}$, $C_4 = \frac{1}{6}$, $C_5 = \frac{1}{60}$ 。

4.1.4.3 算法的优劣判据

一个好的分子动力学模拟程序必须基于一个好的对 Newton 运动方程积分的算法。因此, 算法的选择极为重要。好的算法应该满足几个方面的要求。

1) 虽然计算的速度要求显得很重要, 但实际上真正花在积分运动方程上的时间很少, 至少对原子或简单分子体系是这样。

2) 准确度对较大的时间步长来说更重要, 因为所能使用的时间步长越长, 单位模拟时间内力的计算量越少。这意味着采用允许用长时间步长的成熟算法是有利的, 其代价是, 需要存储粒子坐标的高阶导数信息, 占据更多的内存。

3) 能量守恒是一个重要的判据, 但实际上需要区分两种能量守恒, 即短时间的和长时间的。复杂的高阶算法通常在短时间内 (如在几个时间步内) 有很好的能量守恒性, 然而时间较长时通常会有总能量漂移。相比较而言, Verlet 型的算法仅有中等的短时间能量守恒性, 但并没有长时间漂移。

因此, 初看起来, 最重要的要有一个能同时在短时间和长时间准确地预测所有粒子的轨迹算法。但事实上, 这样的算法并不存在。其根本原因是, 对于用分子动力学模拟所研究的体系, 其相空间轨迹敏感地依赖于初始条件。这意味着两个初始靠得很近的轨迹随时间的演绎将会显著分开。我们可以将算法所导致的积分误差作为在体系的真实轨迹和模拟所产生的轨迹间的初始细微差别的来源。可以认为, 任何积分误差, 不管它多么小, 总会导致模拟轨迹与同初始条件一致的真实轨迹显著分开。

4.1.4.4 算法的时间可逆性

牛顿运动方程是时间可逆的, 我们的算法也应如此。事实上, 包括预报-校正法在内的许多算法并不是时间可逆的。这就是说, 在这样的算法中, 未来和过去的相空间坐标并不对称, 如在某一瞬间将所有粒子的动量反向, 体系并不在相空间上倒溯它的轨迹, 即便是模拟可以无穷的数值精度进行。只有在无穷短的时间步长的极限情况下, 这样的算法才是可逆的。

更为重要的是, 许多似乎合理的算法与 Hamilton 运动方程在另一方面不同: 真实的 Hamilton 动力学保持相空间体积元的大小不变, 但许多数值方法, 尤其是那些时间不可逆的方法不重现这一体积保持性。考虑对应于一个特定能量的所有的轨迹, 它们被包含在相空间的一个体积 Ω 中。如果让 Hamilton 运动方程作用于这一体积中的所有点上 (即让体积随时间演绎变化), 那么一段时间后仍是同样的体积。然而, 一个非体积保持的算法将会映射体积 Ω 到另一较大的体积 Ω' 上。足够长时间之后, 将会大大地扩展在相空间中体系的体积。这与能量守恒是不相容的。因此, 有理由认为不可逆算法将会有严重的长时间能量漂移问题。可逆的算法不会改变相空间中体积元的大小, 这一性质还不足以保证不会有长时间能量漂移, 但至少它是与其一致的。

通过计算老的到新的相空间坐标变换的 Jacobi 行列式是否为 1, 可以检查一个算法是否是体积保持的。最后, 应注意的是, 即使我们积分一个时间可逆的算法, 在数值实现时, 也几乎不可能是真正时间可逆的。这是因为浮点运算的有限精度导致截断误差。

至于 Verlet 算法在上述几点上的优劣表现为: 1) 它是最快的算法, 但这一点相对来说并不重要; 2) 它对于长时间步不是特别准确, 因此应当更频繁地计算作用力; 3) 它需要的内存最少, 这在模拟较大体系时是有用的, 但一般来说这并不是一个关键的优点; 4) 它的短时间能量守恒性尚可, 尤其是用的较准确的速度型表达式时; 5) 最重要的是它很少有长时间能量漂移现象, 这是由其时间可逆性和体积保持性造成的。事实上, 尽管 Verlet 算法并不精确地使体系总能量不变, 但在无限短的时间步长的极限时, 它确实使一个拟 Hamilton 函数守恒, 来逼近真实的 Hamilton 函数。

4.1.4.5 Verlet 算法的 Liouville 公式

前面我们从计算方法的角度讨论了积分牛顿运动方程的不同算法。至于什么使得一个算法成为一个好算法, Liouville 定理提供了许多深入见解。

考虑经典多体体系中, 任一依赖于 N 个粒子的坐标和动量的函数 f , 它通过坐标和动量的时间关系而依赖于时间, 其时间导数为

$$\dot{f} = \frac{df}{dt} = \sum_i \left(\dot{q}_i \frac{\partial f}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial f}{\partial p_i} \right) \equiv \dot{\mathbf{q}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{q}} + \dot{\mathbf{p}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} \equiv i\hat{L}f \quad (4.1.4.5-1)$$

这里定义了 Liouville 算子 \hat{L} , 其中矢量表示 N 个粒子的坐标。可对上式形式积分得到

$$f[\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t)] = \exp(i\hat{L}t) f[\mathbf{p}(0), \mathbf{q}(0)]. \quad (4.1.4.5-2)$$

将 Liouville 算子分为两项, 分别为

$$i\hat{L}_q \equiv \dot{\mathbf{q}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}}; \quad i\hat{L}_p \equiv \dot{\mathbf{p}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}, \quad (4.1.4.5-3)$$

如果式 (4.1.4.5-2) 仅有第一个位置算子, 则 Taylor 展开后可得

$$\begin{aligned} f(t) &= \exp(i\hat{L}_q t) f(0) = f(0) + i\hat{L}_q t f(0) + \frac{(i\hat{L}_q t)^2}{2!} f(0) + \dots \\ &= \exp \left[\dot{\mathbf{q}}(0) t \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \right] f(0) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{[\dot{\mathbf{q}}(0) t]^n}{n!} \cdot \frac{\partial^n}{\partial \mathbf{q}^n} f(0) \quad , \quad (4.1.4.5-4) \\ &= f \left\{ \mathbf{p}(0), [\mathbf{q}(0) + \dot{\mathbf{q}}(0) t] \right\} \end{aligned}$$

因此, 位置算子 $\exp(i\hat{L}_q t)$ 的作用仅是对位置进行移动。相似地, 动量算子 $\exp(i\hat{L}_p t)$ 的影响也仅是动量的移动。虽然总的 Liouville 算子等于 $i\hat{L} = i\hat{L}_q + i\hat{L}_p$, 但是 $\exp(i\hat{L}t) \neq \exp(i\hat{L}_q t) \exp(i\hat{L}_p t)$, 这是因为它们是非对易算子。因此, 我

们利用非对易算子 A 和 B 的 Trotter 恒等式,

$$\begin{aligned}\exp(\hat{A} + \hat{B}) &= \lim_{P \rightarrow \infty} \left[\exp(\hat{A}/2P) \exp(\hat{B}/P) \exp(\hat{A}/2P) \right]^P \\ &= \left[\exp(\hat{A}/2P) \exp(\hat{B}/P) \exp(\hat{A}/2P) \right]^P \exp[O(P^{-2})].\end{aligned}\quad (4.1.4.5-5)$$

定义

$$\frac{\hat{A}}{P} \equiv \frac{i\hat{L}_p t}{P} \equiv h\dot{\mathbf{p}}(0) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}; \quad \frac{\hat{B}}{P} \equiv \frac{i\hat{L}_q t}{P} \equiv h\dot{\mathbf{q}}(0) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}},\quad (4.1.4.5-6)$$

式中 $h = t/P$ 为离散的时间步长。则 (4.1.4.5-2) 式中, 一个时间步长对应着运用算子 $\exp(i\hat{L}_p h/2) \exp(i\hat{L}_q h) \exp(i\hat{L}_p h/2)$ 一次。我们来看看该算子对粒子位置及动量的作用结果。首先是算子 $\exp(i\hat{L}_p h/2)$ 的作用,

$$\exp(i\hat{L}_p h/2) f[\mathbf{p}(0), \mathbf{q}(0)] = f\left[\mathbf{p}(0) + \dot{\mathbf{p}}(0) \frac{h}{2}, \mathbf{q}(0)\right].\quad (4.1.4.5-7)$$

接下来, 将 $\exp(i\hat{L}_q h)$ 作用于上式, 注意 $\dot{\mathbf{q}}$ 中时间已经过了 $h/2$,

$$\exp(i\hat{L}_q h) f\left[\mathbf{p}(0) + \dot{\mathbf{p}}(0) \frac{h}{2}, \mathbf{q}(0)\right] = f\left[\mathbf{p}(0) + \dot{\mathbf{p}}(0) \frac{h}{2}, \mathbf{q}(0) + \dot{\mathbf{q}}\left(\frac{h}{2}\right) h\right].\quad (4.1.4.5-8)$$

最后, 再运用算子 $\exp(i\hat{L}_p h/2)$ 一次, 注意多了一个 $\dot{\mathbf{p}}$, 其中时间又过了 h ,

$$\begin{aligned}\exp(i\hat{L}_p h/2) f\left[\mathbf{p}(0) + \dot{\mathbf{p}}(0) \frac{h}{2}, \mathbf{q}(0) + \dot{\mathbf{q}}\left(\frac{h}{2}\right) h\right] \\ = f\left[\mathbf{p}(0) + \dot{\mathbf{p}}(0) \frac{h}{2} + \dot{\mathbf{p}}(h) \frac{h}{2}, \mathbf{q}(0) + \dot{\mathbf{q}}\left(\frac{h}{2}\right) h\right].\end{aligned}\quad (4.1.4.5-9)$$

算子作用的每一步对应着一次简单的位移运算。特别注意到, q 的位移仅是 p 的函数 (因为 $\dot{q} = p/m$), 而 p 的位移仅是 q 的函数 (因为 $\dot{p} = F/m$)。从 $\{q(0), p(0)\}$ 到 $\{q(h), p(h)\}$ 的变换的 Jacobi 行列式仅是三个基本变换的 Jacobi 行列式的积。但由于每一个 Jacobi 行列式等于 1, 总的 Jacobi 行列式也等于 1。也就是说, 这一算法是体积保持的。

现在考虑这一串运算对位置和动量的总的影晌, (4.1.4.5-9) 表明:

$$p(h) = p(0) + \dot{p}(0) \frac{h}{2} + \dot{p}(h) \frac{h}{2} = p(0) + \frac{h}{2} [F(0) + F(h)];\quad (4.1.4.5-10)$$

$$q(h) = q(0) + \dot{q}\left(\frac{h}{2}\right) h = q(0) + h\dot{q}(0) + \frac{h^2}{2m} F(0).\quad (4.1.4.5-11)$$

这些就是速度 Verlet 算法的方程 (4.1.4.1-5) - (4.1.4.1-6) 式。

4.1.5 碰撞轨迹的失稳性

4.1.5.1 Lyapunov 失稳性

相空间轨迹对初始条件的细微差别是极为敏感的。仍用 \mathbf{q} 表示 N 个粒子体系相空间中轨迹在时刻 t 时的位置坐标，它是 $t=0$ 时刻初始位置和动量的函数

$$\mathbf{q}(t) = f[\mathbf{p}(0), \mathbf{q}(0); t]. \quad (4.1.5.1-1)$$

如果扰动初始条件，如对动量增加一个小量 δ ，在 t 时刻可以得到不同的位置坐标值，

$$\mathbf{q}'(t) = f[\mathbf{p}(0) + \delta, \mathbf{q}(0); t], \quad (4.1.5.1-2)$$

记 \mathbf{q} 与 \mathbf{q}' 之间的差为 $\Delta\mathbf{q}$ 。足够短的时间之内， $\Delta\mathbf{q}$ 与 δ 和 t 成正比。但长时间下，其相关系数呈时间的指数发散，即

$$|\Delta\mathbf{q}| \sim \delta \exp(\mu t), \quad (4.1.5.1-3)$$

轨迹的这一行为即是所谓的 Lyapunov 失稳性，它是我们不能准确地预测轨迹的根源。

指数 μ 被称为 Lyapunov 指数（更准确的说法是最大 Lyapunov 指数，实际上有 $6N$ 个 Lyapunov 指数，但其中最大的指数决定了初始靠近的那些轨迹在长时间后会指数分离并发散开来）。假设希望在时间间隔 $0 < t < t_{\max}$ 内对 $\Delta\mathbf{q}$ 保持一个一定的限度 Δ_{\max} ，那么所能承受的初始误差则为， $\delta \sim \Delta_{\max} \exp(-\mu t_{\max})$ 。因此，初始条件的可接受的误差随运行时间长度 t_{\max} 呈指数下降。

图 (4.1.5.1-1) 显示两个几乎相同条件下的模拟结果，第二个模拟与第一个的差别仅在于 1000 个粒子中的两个粒子在 x 方向的速度改变了 $+10^{-10}$ 和 -10^{-10} （相对速度单位）。统计所有粒子位置差的平方和后，可以发现，均方偏差值 $\sum_{i=1}^N |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i'(t)|^2$ 的确随时间指数增长。1000 时间步以后，初始很接近的两个体系变得几乎完全不相关。模拟中使用的完全是通常的参数（密度、温度、时间步长），时间只有 1000 步，而大多数分子动力学模拟需要 10^5 步。

但该 Lyapunov 失稳性对整个分子动力学模拟结果来说，问题不是很严重。这是因为，分子动力学模拟的目标并不是精确地预测一个已知初始条件的体系将会发生什么，而是对其平衡态的统计平均感兴趣。我们希望预测一个已知其部分信息（如总能量）而不是全部信息的初始态体系的平均行为，而不是要知道相空间中的准确真实轨迹。因此，它与预测卫星在空间轨道的数值方法有本质不同。在后一种情况下，我们必须预测真实的轨道，而不能作统计预测。然而，在分子动力学模拟中，只要保证各态历经性，长时间的计算时间步下，轨迹基本上是随机性的对相空间进行了抽样，这时的统计预测是足够好。

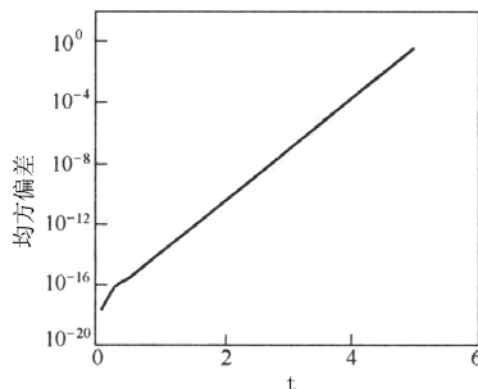


图 4.1.5.1-1 Lennard-Jones 体系模拟中的 Lyapunov 失稳性。两个初始靠得很近的轨迹之间均方距离和与计算时间步的依赖性。 $t=5$ 为 1000 个时间步。

4.1.5.2 碰撞失稳性简例

为了解碰撞失稳性的起因,以及决定性运动方程是怎样产生随机性的运动轨迹的,我们现在考察两个简单的经典力学中的碰撞体系。设一个半径为 σ 的硬圆盘限制在半径为 R 的二维圆周内运动,模型A中该圆周是连续光滑的全反射硬壁,而模型B中圆周是由固定的32个相同硬圆盘组成。因为只有一个圆盘在运动,故相空间是4维的,圆盘与壁发生弹性碰撞,故总能量即粒子动能守恒,相空间中粒子轨迹在一个3维的恒定能量曲面上运动。

设粒子运动速度 \mathbf{v} 的径向分量为 v_r ,圆切线方向的分量为 v_t 。模型A中,粒子与壁碰撞并全反射后, $v_r \rightarrow -v_r$, $v_t \rightarrow v_t$ 。图(4.1.5.2-1)中,取 $R=5\sigma$,圆盘初始位置为 $x(0)=y(0)=-R/\sqrt{2}$ 。首先取初始速度为 $v_x(0)=2$, $v_y(0)=1.4$,总能量为2.98(圆盘质量取为1),经过100次碰撞后的轨迹基本上是周期性的,呈9星型;然后对初始条件进行微扰,将初始速度取为 $v'_x(0)=2.0010$, $v'_y(0)=1.3986$,总能量仍然保持为2.98,因此该扰动轨迹也在同一能量曲面上,只不过初始速度方向发生了0.12%的变化。扰动轨迹是准周期性的,两种轨迹间的差为

$$d(t) = \sqrt{[x(t)-x'(t)]^2 + [y(t)-y'(t)]^2}, \quad (4.1.5.2-1)$$

计算结果说明,该偏差是与时间成正比的,

$$d(t) \propto t, \quad (4.1.5.2-2)$$

经过100次碰撞后,其偏差值也不到一个 σ 。相空间轨迹在由能量曲面规定的允

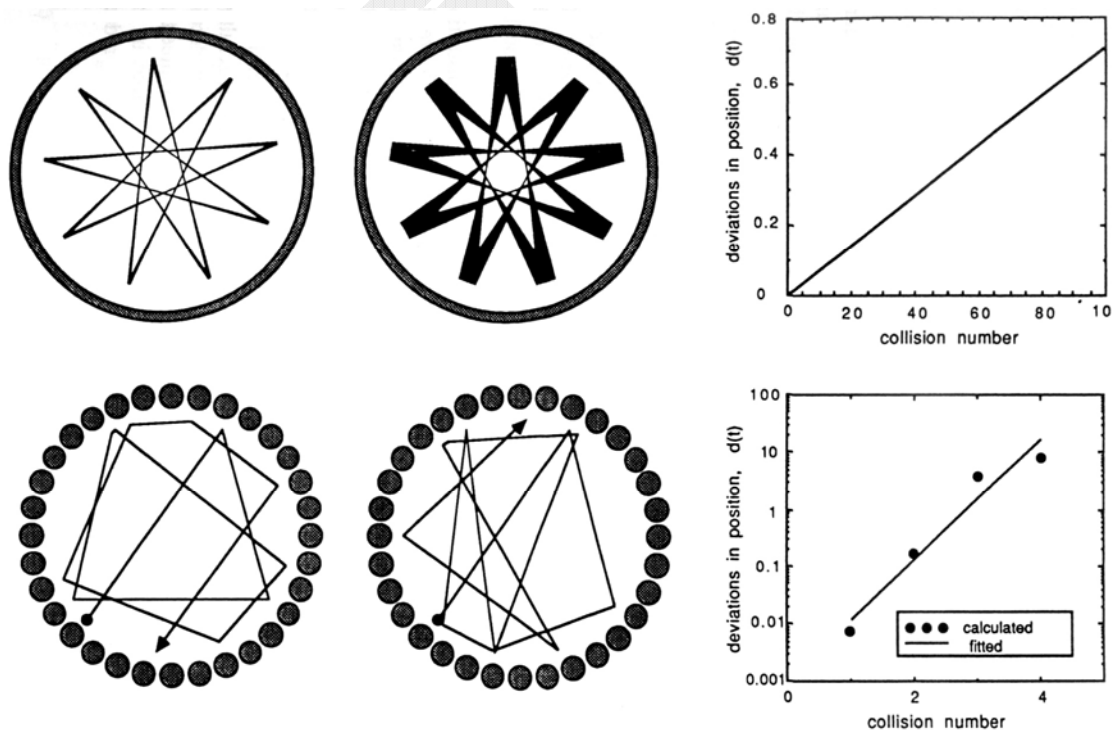
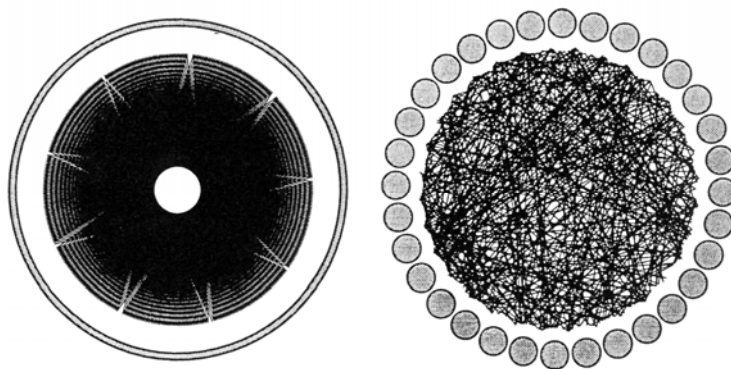


图4.1.5.2-1(上) 圆盘与圆环边界的碰撞轨迹稳定性。(左) 准周期性轨道; (中) 初始速度微扰后的轨道; (右) 两个轨迹间的偏离与时间成线性关系。

图4.1.5.2-2(下) 圆盘与圆盘边界的碰撞轨迹稳定性。(左) 无规轨道; (中) 初始速度微扰后的轨道; (右) 两个轨迹间的偏离与时间成指数增长关系。

图4.1.5.2-3 经过400次碰撞后，准周期性轨迹（左）与混沌轨迹（右）的比较。



许的区域缓慢有规则的移动，只要时间足够长，曲面上的每一点都将经过（各态历经性）。

而在模型B中，碰撞后速度的变化规则同上，只不过需要确定不同碰撞点处的局域表面法向。图（4.1.5.2-2）中，计算的参数和条件与图（4.1.5.2-1）中是相同的，因此相空间中轨迹是在和模型A中限定的相同区域中运动。图中显示12次碰撞后的轨迹，可见，在这个模型中，轨迹不是有规则的，对初始条件的一点点微扰就足以完全改变轨迹的整个型态，其偏差是随时间而成指数上升趋势，

$$d(t) \propto \exp(\lambda t), \quad (4.1.5.2-3)$$

经过4次碰撞后，其偏差值已经达到圆周直径大小（ 10σ ）。

因此，模型B中的轨迹是非常不稳定的，在构型空间中即是以随机的方式覆盖整个可能的运动区域，轨迹呈混沌状；而模型A中轨迹是规则准周期性的（图4.1.5.2-3）。两个模型的差别仅在于圆盘是如何与边界相碰撞的。模型A中，径向（表面法向）速度和切向速度是独立的，相应的动能分量也各是守恒的，由于体系有两个自由度和两个守恒量，因此运动是周期或准周期的；模型B中，由于边界的作用，径向速度和切向速度是耦合在一起的，所以只有总能一个量是守恒量，故运动是混沌型的。这个例子形象地说明了碰撞失稳性的起因。在分子动力学的多体相互作用中，实际情形更为复杂。不仅一个粒子要与多个粒子碰撞，而且弹性碰撞时有能量转移，粒子的速度会发生变化。在高密度下，一个粒子将容易陷入周围的粒子包围中。

由此，我们可知，经典力学的决定性方程可以在构型空间中造成随机性轨迹，在相空间中也是如此。算法的误差（截断误差）、浮点数精度的舍入误差、初始值的任意小的不确定性都可能使轨迹结果发生极大变化。但重要的是，只要保证总能量守恒，这些轨迹都可以对相空间中的允许运动区域进行随机性抽样，保证长时间平均结果不变。因此，采用高阶算法没有实际益处，而且初始值可以随意给定，它们在计算中的实际效果只是改变计算时间而已，对统计结果的准确性没有什么影响。

4.1.6 原子间相互作用势模型

原子间的结合力决定了材料的结构以及其它物性,现在我们要问,对于真实材料,势能函数 $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ 如何确定?真实材料中,通常有四种原子间的结合键,即金属键、离子键、共价键、van der Waals键。van der Waals力一般是非常弱的,其它三种键合的角色主要是由价电子扮演的。实际作用势函数模型必须基于量子力学。

4.1.6.1 Born-Oppenheimer 近似

相互作用的原子体系实际上是由核和电子构成的,它们之间有着相互作用,体系的 Hamilton 量为,

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2M_i} + \sum_n \frac{\hat{\mathbf{p}}_n^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{m'n'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n'}|} - \sum_{in} \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_n|}, \quad (4.1.6.1-1)$$

其中,下标 i 和 j 表示原子核, n 和 n' 表示电子。原则上,应该求解Schrodinger方程得到波函数 $\Psi(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_n)$,再以此推导体系的其它物理量。但实际上,对约含有大量粒子组成的多体体系,该解几乎是不可能准确得到的。

由于核的质量远大于电子,其运动时间尺度要比电子的长两个数量级, $\omega_{\text{电子}}/\omega_{\text{核}} \sim \sqrt{M/m} \sim 100$,因此可将核认为是不动的,只需考虑电子的运动。在Born-Oppenheimer近似下,体系的总波函数可写为核的部分与电子部分之积, $\Psi(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_n) = \Xi(\mathbf{R}_i) \Phi(\mathbf{r}_n; \mathbf{R}_i)$,电子波函数 $\Phi(\mathbf{r}_n; \mathbf{R}_i)$ 中核的坐标作为参数。于是, Schrodinger 方程分解为两个方程:

$$\hat{H}_{el} \Phi(\mathbf{r}_n; \mathbf{R}_i) = U(\mathbf{R}_i) \Phi(\mathbf{r}_n; \mathbf{R}_i); \quad (4.1.6.1-2)$$

$$\hat{H}_{el} = \sum_n \frac{\hat{\mathbf{p}}_n^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{m'n'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n'}|} - \sum_{in} \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_n|}; \quad (4.1.6.1-3)$$

$$\sum_i \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2M_i} + U(\mathbf{R}_i) \right] \Xi(\mathbf{R}_i) = E \Xi(\mathbf{R}_i), \quad (4.1.6.1-4)$$

(4.1.6.1-3)式是电子部分的方程,其中能量本征值 $U(\mathbf{R}_i)$ 依赖于核坐标,它就是原子间势能函数的定义。注意,所有电子的自由度已经含在该电子的能量本征值中。然而,它在式(4.1.6.1-4)中却决定了原子核的运动。一旦我们知道了该势能函数,在经典极限下可以用Newton运动方程代替核的Schrodinger方程。

经典近似成立的条件是,粒子的热运动 de Broglie 波长 $\Lambda = \hbar \sqrt{2\pi/Mk_B T}$ 远比粒子间距 a 要小。对于锂、氩等元素,液态时 $\Lambda/a \sim 0.1$,重元素更小。因此,对这些元素,分子动力学计算中采用Newton方程是很好的近似。但是,对于氢、氦、氖等轻元素近似较差。不管是什么体系,当温度 T 非常低时,量子效应都是非常重要的。

4.1.6.2 两体势与多体势模型

但是,上述方程并没有真正解决势能函数问题。可能的解决途径有两条。第一种方法就是经验地选择某些能够体现真实材料中势效应的函数形式,即经验势模型。另外一种方法是在某种近似下同时求解描述电子运动的方程(4.1.6.1-2)式和核运动的 Newton 方程,这就是量子的第一原理(或称从头计算法)分子动力学方法,它要求大量的计算资源,而无需经验势。这里我们只考虑经验势模型。

早期的分子动力学模拟常采用经验性径向对称势描述原子间的相互作用,函数形式为指数形或高次多项式,势能中的参数可通过与块材的物理性质拟合获得。势能函数中,原子间的相互作用势能是按一对一对的贡献给出的。LJ 势能是最常用的两体势,它特别适用于惰性气体元素。对这些元素原子,没有外层电子可用于成键,因此,原子间的相互作用仅仅是通过 van der Waals 力。其它两体势如 Morse 势(2.3.4.1-5)式等也适合于富勒烯(C_{60})和 van der Waals 键占优势的分子晶体。实际研究的往往是金属和半导体等材料,它们不能用两体势模型处理。

将金属的一些物理性质和 LJ 势函数模型产生的结果相比较,就可以发现这些材料中的多体效应。如内聚能和熔点的比值 $E_c/k_B T_m$ 约为 30,而 LJ 的结果约为 10,说明金属的内聚能力要比两体势能体系远要高,两体势对晶态的贡献不大。实际立方晶体的两个弹性常数比 C_{12}/C_{44} 约为 1.5~3.7,而两体势模型下,可解析地推得为 1(Cauchy 关系),金的高比值(3.7)正表示了它的很好的延展性。对半导体来说,两体势给出的结果更差。如压力下,硅经历四面体 $\rightarrow\beta$ 锡 \rightarrow 简立方 \rightarrow 面心立方的相变,说明结构之间的能量差异很大,内聚能与配位数没有太大的关系,但是两体势模型都比较偏好于密堆积结构。

现今,已提出许多多体函数形式用来更多地表征化学键的物理和化学性质。然后,还需要具体求出其中的参数以用于分子动力学计算。这类模型或多或少都有着唯象模型的痕迹。第一原理分子动力学方法也可以用来产生经典分子动力学方法中所需的多体经验势。

4.1.6.3 金属的多体势

构造金属的多体势能基于的物理思想是:原子所在处的局域电子密度是关键变量,而局域电子密度依赖于原子附近的局域密度或配位数,当原子局域环境非常密集时,键合作用将减弱。按此思想构造出的势模型都具有如下的泛函形式:

$$U = \sum_{i=1}^N u(n_i) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N V(r_{ij}), \quad (4.1.6.3-1)$$

其中 V 是描述排斥作用部分的两体势,一般通过拟合实验数据得到。 $u(n_i)$ 表示吸引相互作用,它是第 i 个原子近邻的广义配位数 n_i 的函数, n_i 则为近邻原子密度的迭加,

$$n_i = \sum_{j=1 \neq i}^N \rho(r_{ij}). \quad (4.1.6.3-2)$$

不同的势模型有不同的参数形式，它们甚至是用分子动力学方法计算出的结果进行调整而得到的。

该势函数形式下的力为，

$$\mathbf{F}_i = -\sum_{j \neq i} \left\{ V'(r_{ij}) + [u'(n_i) + u'(n_j)] \rho'(r_{ij}) \right\} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}, \quad (4.1.6.3-1)$$

其计算仅比两体势稍微复杂一些，势函数和力都只依赖于两体间距，并无3体或多体项。由于势能仍是径向距离的函数，没有角度或方向依存性，因此难于用来模拟过渡金属等共价键效应较强的金属。

4.1.6.4 半导体的多体势

参考文献

- [1] J.M. Haile, Molecular Dynamics Simulation (Wiely, 1992)。
- [2] F. Ercolessi, A Molecular Dynamics Primer, <http://www.fisica.uniud.it/~ercolessi/>