

模拟物理导论

凝聚态物质的数值模拟方法(III)

马红孺

<http://hongruma.net>

向平衡态的收敛：判断方法

偏差

$$\begin{aligned} \|P_1 - P_2\| &= \max_A |P_1(A) - P_2(A)| \\ &= \frac{1}{N} \sum_i |P_1(i) - P_2(i)| \end{aligned}$$

p_1 和 p_2 为两个概率分布， A 为状态的集合， i 指一个状态。

谱分解

定义矩阵 S 为

$$S_{ij} = p_i^{1/2} w(i \rightarrow j) p_j^{-1/2}$$

S 是一个实对称矩阵，其本征值满足

$$|\lambda_n| \leq 1$$

本征值之一为 $\lambda_1 = 1$ ，对应的本征向量为 $p_j^{1/2}$ 。

$$p = p w \quad p^{1/2} = p^{1/2} W = S p^{1/2}$$

于是

$$U^T S U = \Lambda$$

$$S = U \Lambda U^T$$

Λ 是一个对角矩阵， U 是一个正交矩阵， $U U^T = 1$.
 w 可以用 U , P , 和 Λ 表示出来

$$w = P^{-1/2} U \Lambda U^T P^{1/2}$$

本征值与演化

$$\begin{aligned} p_n &= p_0 w^n \\ &= p_0 p^{-1/2} U \Lambda U^T p^{1/2} p^{-1/2} U \Lambda U^T p^{1/2} \dots \\ &= p_0 p^{-1/2} U \Lambda^n U^T p^{1/2} \end{aligned}$$

分量形式

$$\begin{aligned} p_n(j) &= p_0 w^n \\ &= \sum_i p_0(i) p^{-1/2}(i) \sum_k U(i, k) \Lambda_k^n U(j, k) p^{1/2}(j) \end{aligned}$$

讨论

n 趋于 ∞ ,

$$p_n(j) = \sum_i p_0(i) p_i^{-1/2} p_j^{1/2} U(i, 1) U(j, 1) = p(j)$$

到领头修正项为

$$p_n(j) = p_j + a \lambda_2^n = p_j + a e^{-n/\tau}$$

$$\tau = -\frac{1}{\ln \lambda_2} \quad \text{收敛的速率}$$

估计误差

设 $A(t)$ 为某一物理量在 t 时刻的测量 (模拟) 值, 对 N 次测量的平均作为期望值的估计

$$A_N = \frac{1}{N} \sum_{t=1}^N A_t$$

把 A_N 看成一个随机变量, 由中心极限定理, A_N 满足正则分布, 期望值是 $\langle A_N \rangle = \langle A \rangle$, 偏差为

$$\sigma_N^2 = \langle A_N^2 \rangle - \langle A \rangle^2$$

$\langle \dots \rangle$ 表示按照精确分布求平均 (期望值).

可靠性区间

期望值 $\langle A \rangle$ 处于区间

$$[A_N - \sigma_N, A_N + \sigma_N]$$

之内的概率为68%. σ_N 无法通过一次长度为 N 的模拟精确计算.

估算偏差

$$\begin{aligned}\sigma_N^2 &= \langle (\delta A)^2 \rangle = \left\langle \left(\frac{1}{N} \sum_{s=1}^N A_s - \langle A \rangle \right)^2 \right\rangle = \left\langle \left(\frac{1}{N} \sum_{s=1}^N (A_s - \langle A \rangle) \right)^2 \right\rangle \\ &= \frac{1}{N^2} \sum_{t=1, s=1}^N \left(\langle A_t A_s \rangle - \langle A \rangle^2 \right) = \frac{1}{N^2} \sum_{t=1}^N \left(\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \right) + \frac{2}{N^2} \sum_{s=1}^N \sum_{t=s+1}^N \left(\langle A_t A_s \rangle - \langle A \rangle^2 \right) \\ &\approx \frac{1}{N} \left(\langle A_s^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \right) + \frac{2}{N^2} \sum_{t=1}^N \sum_{s=1}^{N-t} \left(\langle A_s A_{s+t} \rangle - \langle A \rangle^2 \right) \\ &= \frac{1}{N} \left(\frac{1}{N} \sum_{t=1}^N (A_t - \langle A \rangle)^2 \right) + \frac{2}{N} \sum_{t=1}^N \left(1 - \frac{t}{N} \right) \left(\langle A_0 A_t \rangle - \langle A \rangle^2 \right) \\ &= \frac{\text{var}(A)}{N} \left(1 + 2 \sum_{t=1}^N \left(1 - \frac{t}{N} \right) \frac{\left(\langle A_0 A_t \rangle - \langle A \rangle^2 \right)}{\left(\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \right)} \right) = \frac{\text{var}(A)}{N} \left(1 + 2 \sum_{t=1}^N \left(1 - \frac{t}{N} \right) f(t) \right) \\ &\approx \frac{\text{var}(A)}{N} \tau_{\text{int}}\end{aligned}$$

$\text{var}(A) = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$ 和 τ_{int} 可以在一次长度为 N 的模拟中算出.

误差公式

由此我们得到Monte Carlo模拟中著名的误差估计公式:

$$\text{Error} = \sigma_N = \sqrt{\frac{\text{var}(A)\tau_{\text{int}}}{N}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$

这里

$$\text{var}(A) = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$$

可以由 A_t 的偏差来估计

定义关联函数

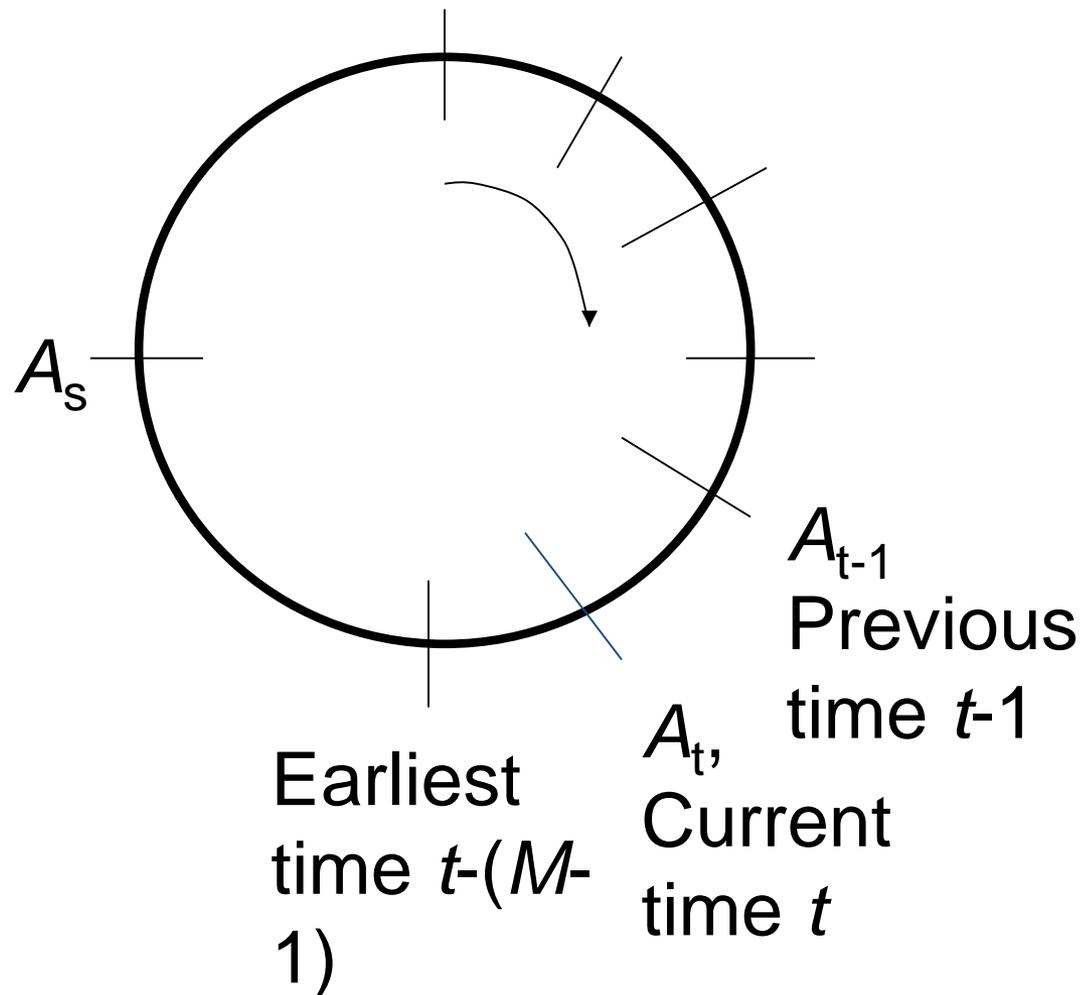
$$f(t) = \frac{\langle A_0 A_t \rangle - \langle A_t \rangle^2}{\langle A_t^2 \rangle - \langle A_t \rangle^2}$$

则关联时间为

$$\tau_{\text{int}} = 1 + 2 \sum_{t=1}^{\infty} f(t)$$

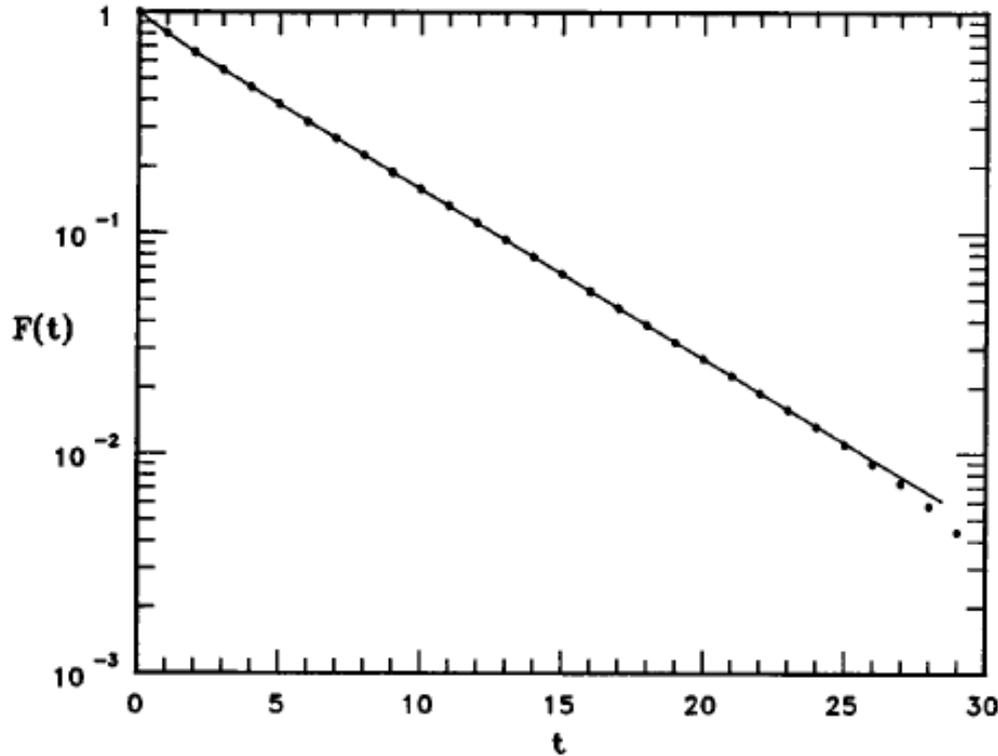
$$\frac{t}{N} \rightarrow 0$$

计算 $f(t)$ 的方法



储存 A_t 的
前面 $M-1$ 个
值和当前
值

$f(t)$ 的一个例子



位于 16^3 正
方格子上, T_c 附
近3D Ising 模型
的时间相关函数;
Swendsen-
Wang 动力学.

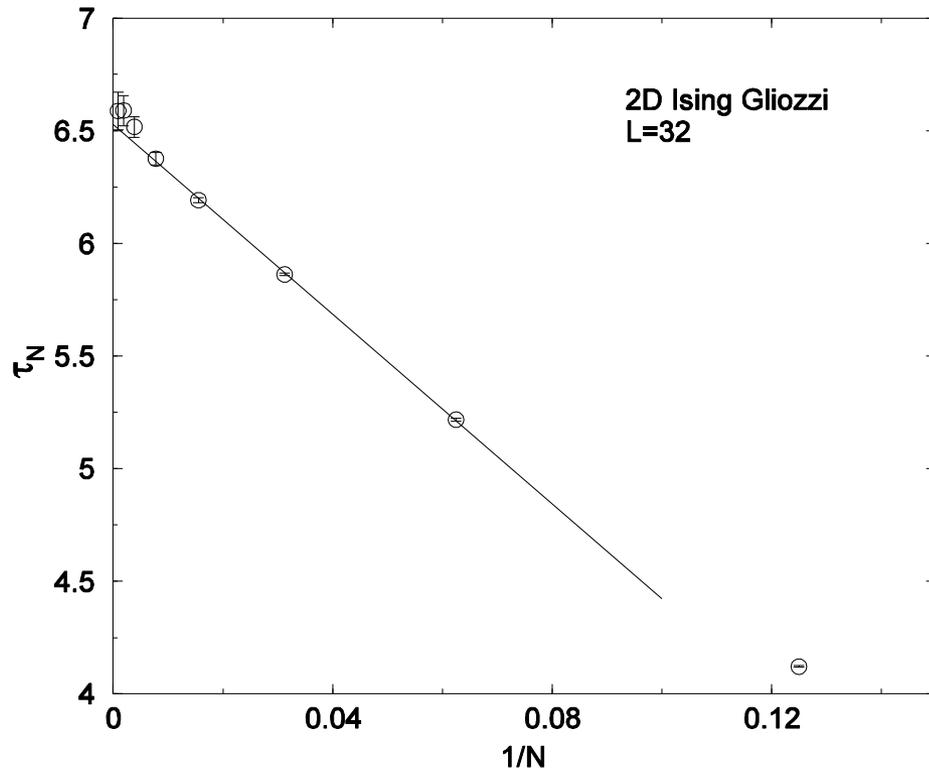
From J S Wang,
Physica A **164**
(1990) 240.

计算 τ_{int} 的高效方法

相关时间 τ_{int} 由下面的公式计算

$$\tau_{\text{int}} = \frac{N\sigma_N^2}{\text{var}(A)}$$

对小的 N 计算，然后外推到 N 趋于 ∞ 。



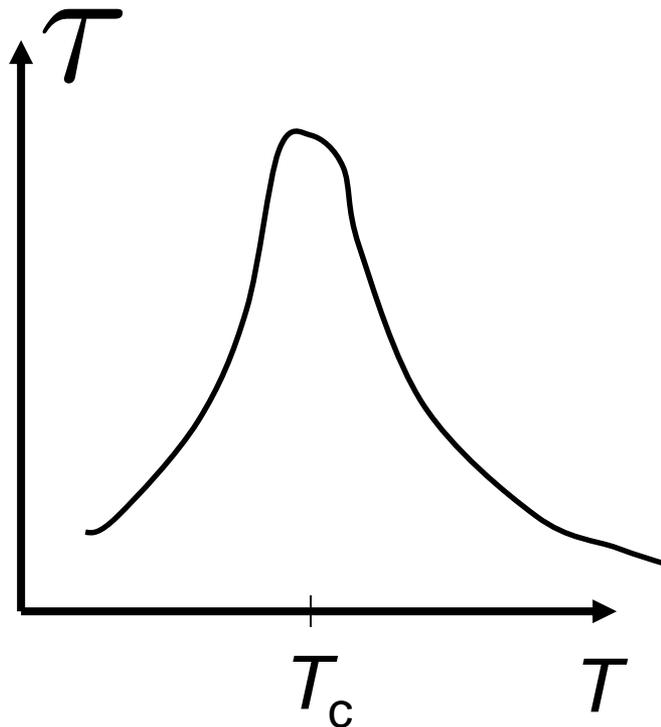
From J S Wang, O Kozan and R H Swendsen,
Phys Rev E **66** (2002) 057101.

相关时间与转移矩阵之间的关系

$$\frac{1 + \lambda_2}{1 - \lambda_2} = \sup_A \tau_{\text{int}}(A)$$

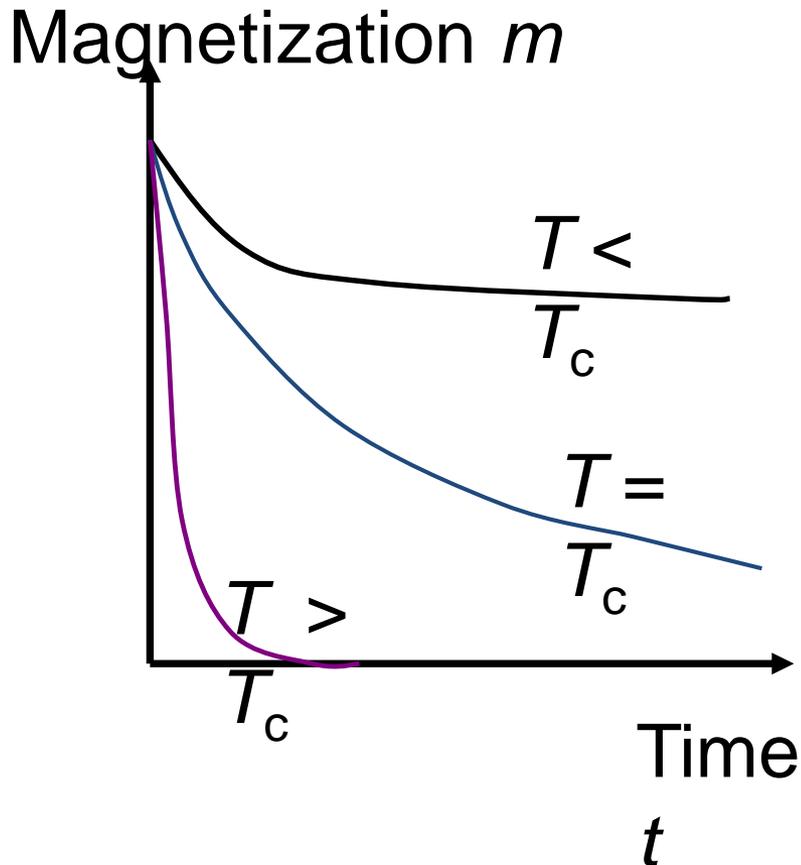
这里 $\lambda_2 < 1$ 为 W 矩阵(或 S 矩阵)的次大本征值。

临界慢化



在临界点 T_c ，相关时间变大。对于有限系统， $\tau(T_c) \sim L^z$ ， z 是动力学临界指数。对于局域算法， $z \approx 2$ 。

趋于平衡



总磁化和Monte Carlo时间的关系。在 T_C 附近，弛豫变得很慢，由指数率

$$m \propto t^{-\beta/(z\nu)}$$

描述

Jackknife 方法

- 设有 n 个相互独立的样本
- c 为某个物理量的基于 n 个样本的估计值
- c_i 为某个物理量的基于除第 i 个样本外的 $n - 1$ 个样本的估计值
- Jackknife 误差估计公式为

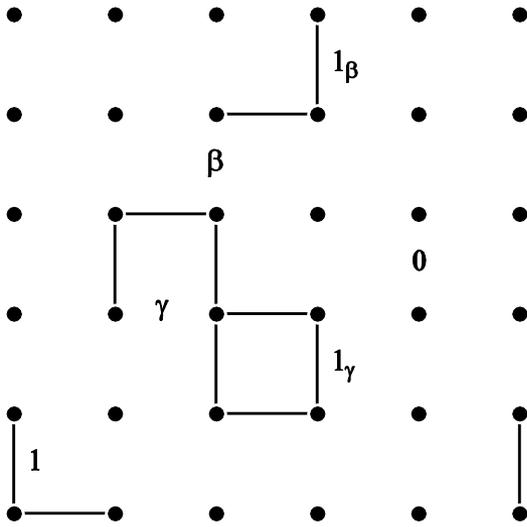
$$\sigma_J = \sqrt{\sum_{i=1}^n (c_i - c)^2}$$

Fortuin-Kasteleyn Mapping

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{\sigma\}} e^{K \sum_{\langle ij \rangle} (\delta_{\sigma_i \sigma_j} - 1)} \\ &= \sum_{\{\sigma\}} \sum_{\{n\}} \prod_{\langle ij \rangle} [p \delta_{\sigma_i \sigma_j} \delta_{n_{ij} 1} + (1 - p) \delta_{n_{ij} 0}] \\ &= \sum_X p^b (1 - p)^{N-b} q^{N_c} \end{aligned}$$

where $K = J/(k_B T)$, $p = 1 - e^{-K}$, and q is number of Potts states, N_c is number of clusters.

Sweeny Algorithm (1983)



“Flip” rates:

$$w(\cdot \rightarrow 1_\gamma) = p$$

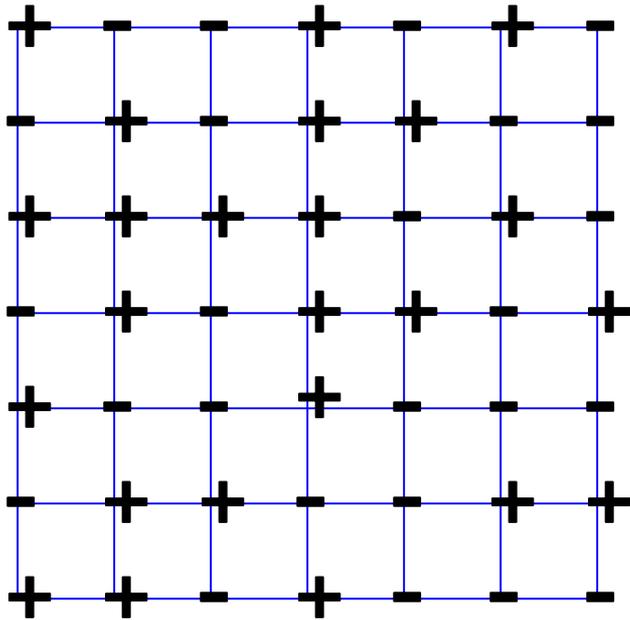
$$w(\cdot \rightarrow \gamma) = 1 - p$$

$$w(\cdot \rightarrow 1_\beta) = p / ((1 - p)q + p)$$

$$w(\cdot \rightarrow \beta) = (1 - p)q / ((1 - p)q + p)$$

$$P(X) \propto (p / (1 - p))^b q^{N_C}$$

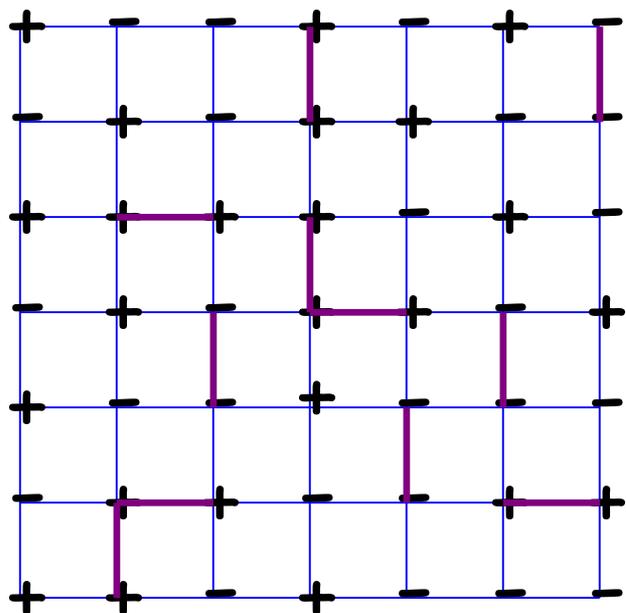
Swendsen-王建生算法



任一个 Ising 位形的
的概率为:

$$P(\sigma) \propto e^{K \sum_{\langle ij \rangle} \delta_{\sigma_i \sigma_j}}$$

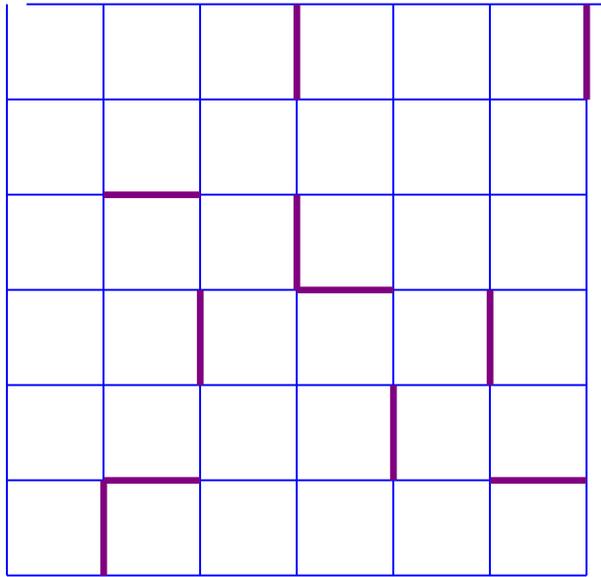
$$K = -\beta J$$



访问所有的近邻对，如果两个相邻格点*i*和*j*的自旋相同，则在这两个格点之间以几率 $p = 1 - e^{-2\beta J}$ 生成一个键。如果两个相邻自旋不同，则在它们之间不生成键。

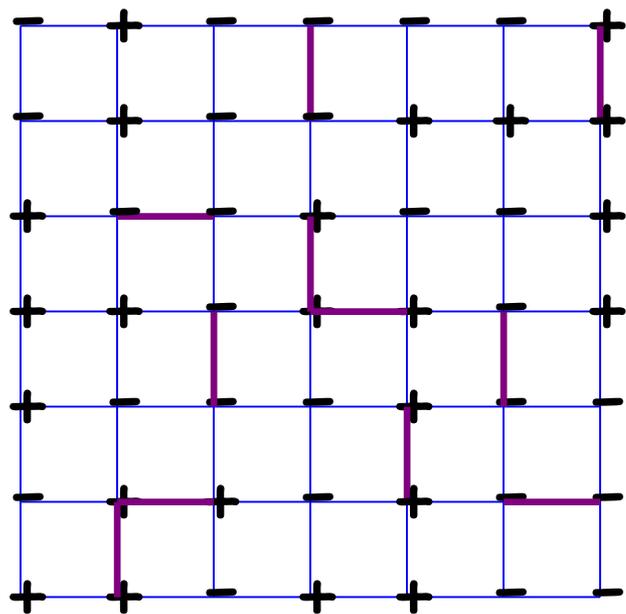
$$P(\sigma, n) \propto \prod_{\langle ij \rangle} [p \delta_{\sigma_i \sigma_j} \delta_{n_{ij} 1} + (1 - p) \delta_{n_{ij} 0}]$$

Swendsen-王建生算法



完全忘掉原来的自旋

$$P(n) \propto \sum_{\{\sigma\}} \prod_{\langle ij \rangle} [p \delta_{\sigma_i \sigma_j} \delta_{n_{ij} 1} + (1-p) \delta_{n_{ij} 0}]$$
$$= p^b (1-p)^{N-b} q^{N_c}$$

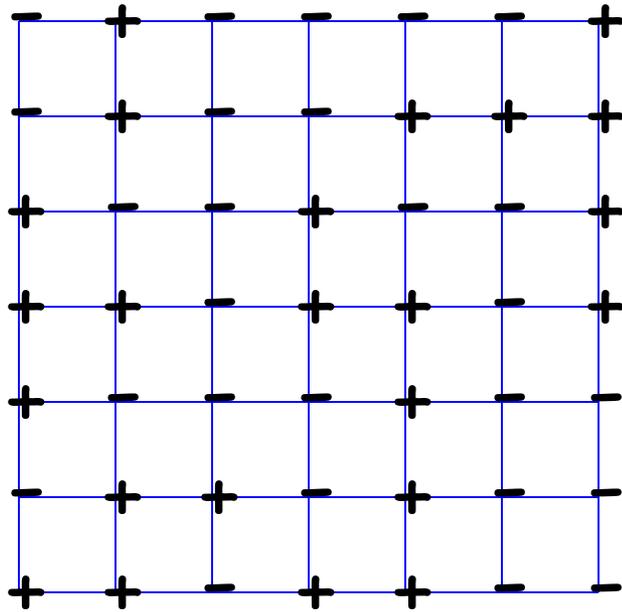


回到 $P(\sigma, n)$.

根据连键的情况构造集团，任何两个格点之间，如果能找到一条连接的通路，则属于一个集团，一个孤立格点也是一个集团。每一个格点必须属于某一个集团。

确认了每一个集团后，给每个集团按相同几率给予自旋 $+1$ 和 -1

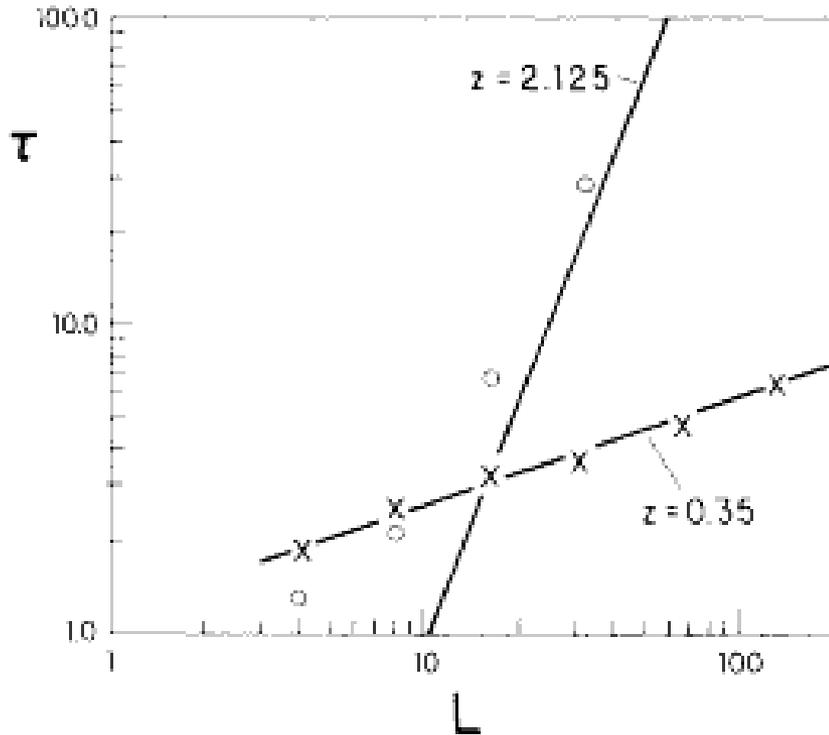
Swendsen-王建生算法



去掉所有的键，完成一次Monte Carlo步。

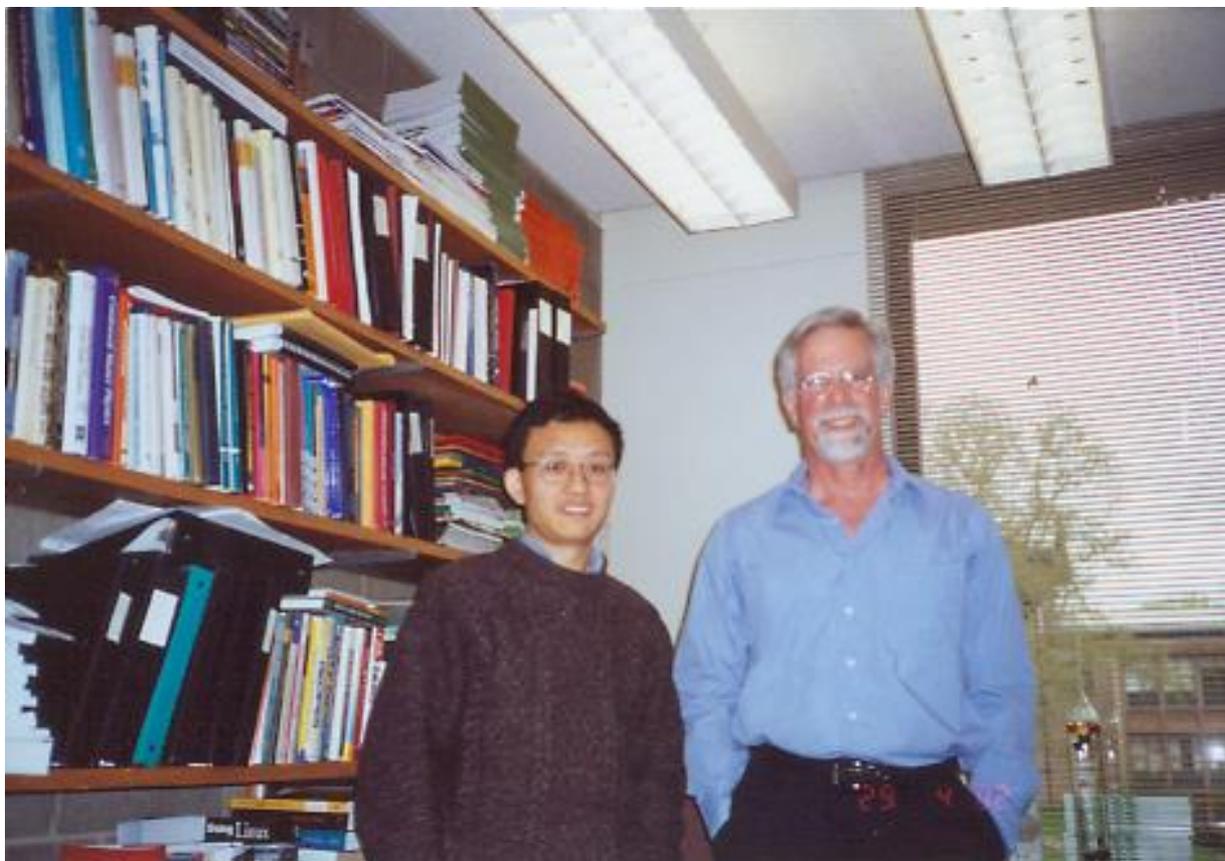
回到 $P(\sigma)$.

减小临界慢化



T_c 处 2D Ising 模型的关联时间。

From R H Swendsen and J S Wang, Phys Rev Lett **58** (1987) 86.



Robert H Swendsen and Jian-Sheng Wang in 2002

改进的方法, Wolff方法

1. 随机选择一个格点;
2. 从这一格点出发, 如果, 对所有的和此格点自旋相同的近邻点以概率 $p = 1 - e^{-2\beta J}$ 连键;
3. 如果键已经画到了近邻格点 j , 然后从 j 出发向所有的相同自旋的近邻以几率 $p = 1 - e^{-2\beta J}$ 连键;
4. 重复第三步, 直到再不能生成新的键, 从而构成一个集团;
5. 翻转集团的自旋;
6. 转到第一步;

Wolff Single-Cluster Algorithm

```
void flip(int i, int s0)
{
    int j, nn[Z];
    s[i] = - s0;
    neighbor(i,nn);
    for(j = 0; j < Z; ++j) {
        if(s0 == s[nn[j]] && r250() < p)
            flip(nn[j], s0);
    }
}
```

临界点的模拟和临界慢化

Wolff 的单集团算法比Swendsen-王建生的多集团算法的效率要高，而且容易在计算机上实现。

对于二维的Ising模型，两个算法都给出 $z=0$ ，或

$$\tau \propto \ln L$$

一般公式

- 设 S 是自旋位形, G 是图的位形
- 配分函数 $Z = \sum_S W(S)$
- 引入 $W(S, G)$ 使得

$$\sum_G W(S, G) = W(S), \quad W(S, G) \leq 0$$

- 这一方式是 Fortuin-Kasteleyn 映射的推广

$$Z = \sum_S \sum_G W(S, G)$$

一般的集团算法

1. 给定一个自旋位形 S ，按照如下概率选择图 G

$$W[S \rightarrow (S, G)] = \frac{W(S, G)}{W(S)}$$

2. 由得到的 S 和 G ，对 S 做一次移动，使得

$$W[(S, G) \rightarrow (S', G)]$$

对于 $W(S, G)$ 满足细致平衡原理.

自由能的计算

配分函数，态密度，熵等

自由能的计算

热力学积分方法，利用：

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right) \Big|_T \quad E = \left(\frac{\partial \beta F}{\partial \beta} \right) \Big|_V$$

得到：

$$F(T, V_1) = F(T, V_0) - \int_{V_0}^{V_1} P(T, V) dV;$$
$$\frac{F(T_1, V)}{T_1} = \frac{F(T_0, V)}{T_0} - \int_{T_0}^{T_1} \frac{E(T, V)}{T^2} dT.$$

态密度

定义态密度为微观状态数和能量之间的关系，记为

$$\Omega(E)$$

对于分立能级

$$\Omega(E) = \sum_{E(X)=E} 1$$

配分函数可以用态密度表示出来

$$\begin{aligned} Q &= \sum_X e^{-\beta E(X)} = \sum_E \sum_{E(X)=E} e^{-\beta E(X)} \\ &= \sum_E \Omega(E) e^{-\beta E} \end{aligned}$$

如果 $\Omega(E)$ 已经求得，统计物理的问题实际上也就已经求出来了。

Ferrenberg-Swendsen 直方图方法

在给定温度 $T = 1/(k_B\beta)$, 做一个正则系综的模拟, 并做出能量的直方图 $H(E)$

$$H(E) \propto \Omega(E)e^{-\beta E}$$

由此, 态密度可以确定到一个常数因子 (原则上)

$$\Omega(E) \propto H(E)e^{+\beta E}$$

计算能量的矩

原则上，可以利用这个态密度计算任一温度下能量的各阶矩

$$\langle E^n \rangle_{\beta'} = \frac{\int E^n H(E) e^{(\beta-\beta')E} dE}{\int H(E) e^{(\beta-\beta')E} dE}$$

结果

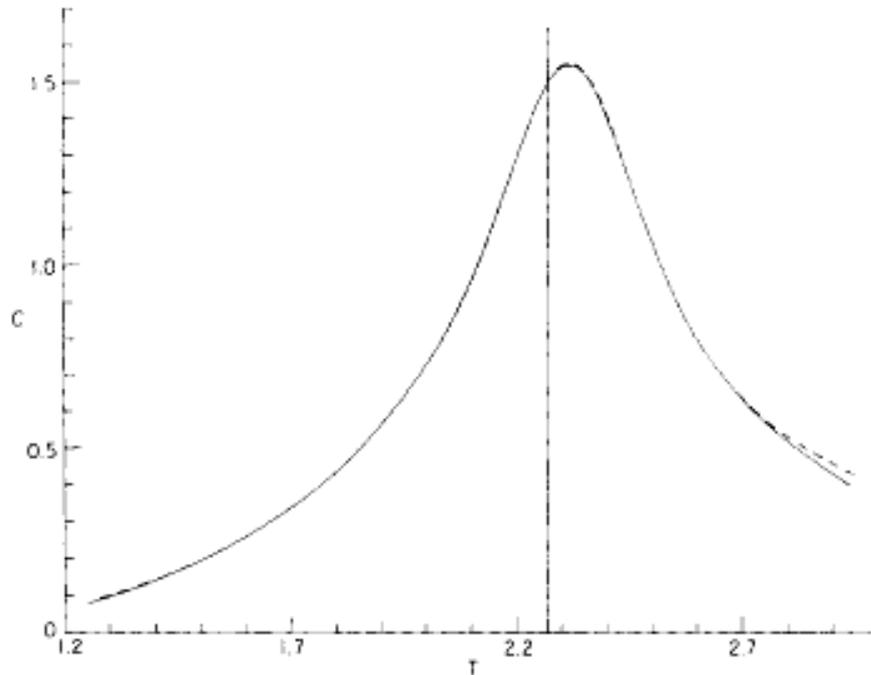
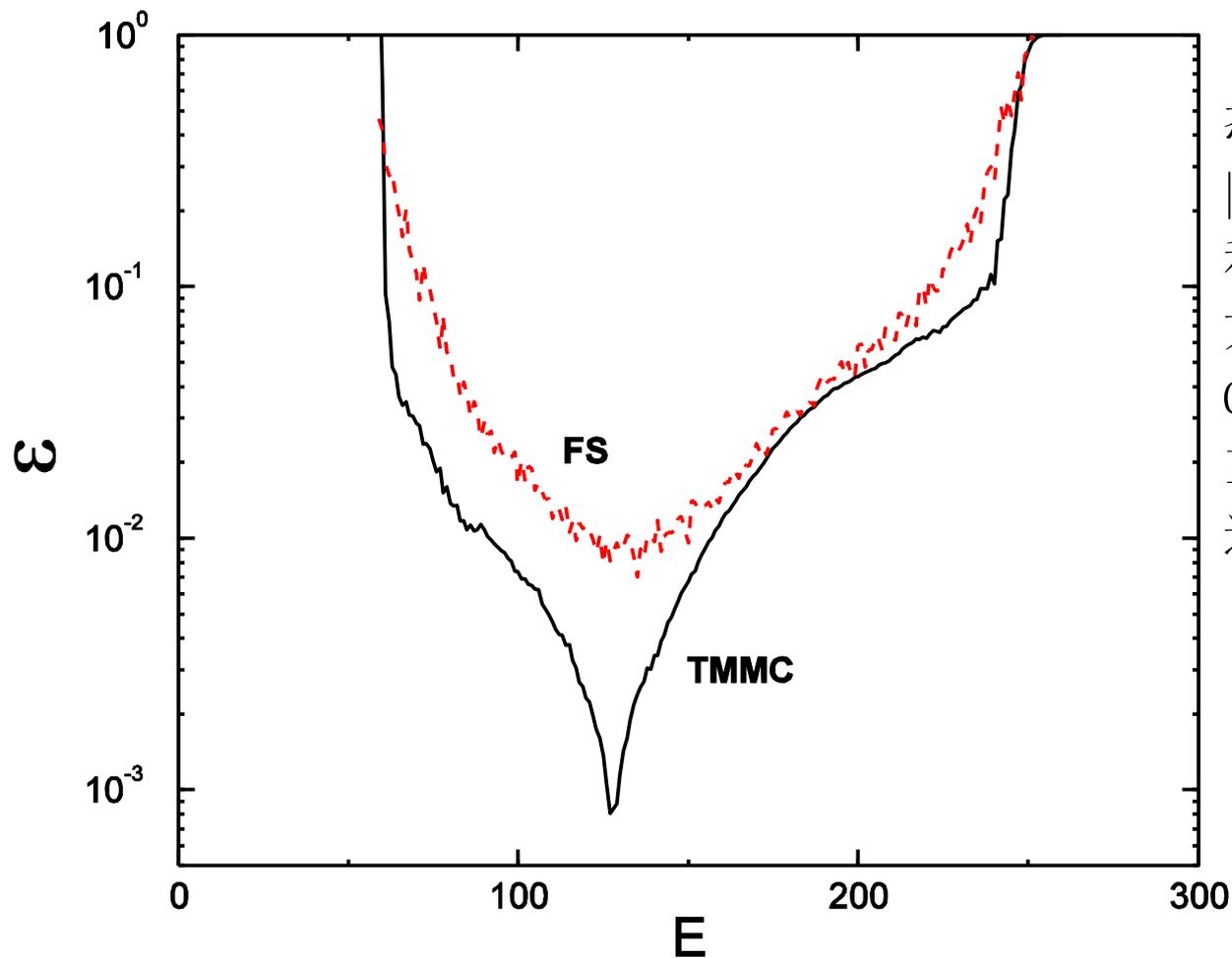


FIG. 1. Plot of specific heat vs T for the 16×16 $d=2$ Ising model. The dashed line is the exact solution (see Ref. 9) while the solid line is the result calculated from the single simulation at $T=T_c$. The location of the simulated temperature is marked with a vertical line.

2D Ising模型在 T_c 附近一次模拟结果，利用直方图方法外推到其它温度。

From Ferrenberg and Swendsen, Phys Rev Lett 61 (1988) 2635.

$\Omega(E)$ 精度, 或成立的范围



态密度的相对误差。

$$|\Omega_{MC}/\Omega_{exact} - 1|$$

利用 Ferrenberg-Swendsen
方法, 转移矩阵 Monte
Carlo, 2D 32×32
Ising 模型, T_C 附
近。

From J S Wang and R
H Swendsen, J Stat
Phys **106** (2002) 245.

多直方图方法

在几个不同的温度 T_i 做模拟
把所得结果， $H_i(E)$ ，合成得到更好的态密度
如何合成？

用多直方图方法计算的
3维3态反铁磁
Potts 模型的比热。

From J S Wang, R
H Swendsen, and R
Kotecký, Phys Rev
Lett 63 (1989) 109.

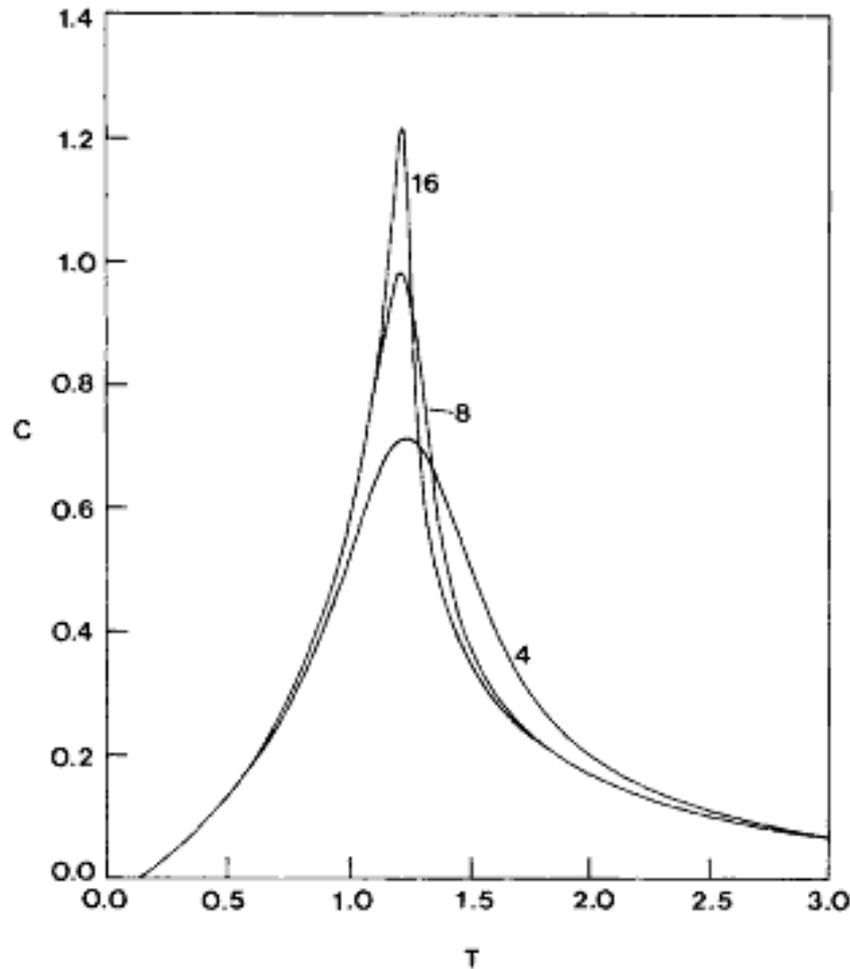


FIG. 1. Specific heat of the $d=3$, $q=3$ Potts antiferromagnet as a function of temperature for $L=4, 8$, and 16 . The continuous functions in both figures were obtained from multiple-histogram analyses (Ref. 27). The run lengths in MC steps per site (and the number of runs used for the multiple-histogram analysis) are, respectively, 3×10^5 (10), 1.5×10^5 (14), and 10^5 (9).

多正则系综

多正则系综定义为使得能量的直方图为常数的系综

$$H(E) = \Omega(E)f(E) = \text{const.}$$

这表明位形的概率分布为

$$P(X) \propto f(E(X)) \propto \frac{1}{\Omega(E(X))}$$

如何做？

- 由概率分布 $f_n(E)$ ，利用Metropolis 算法做模拟，转移概率取为

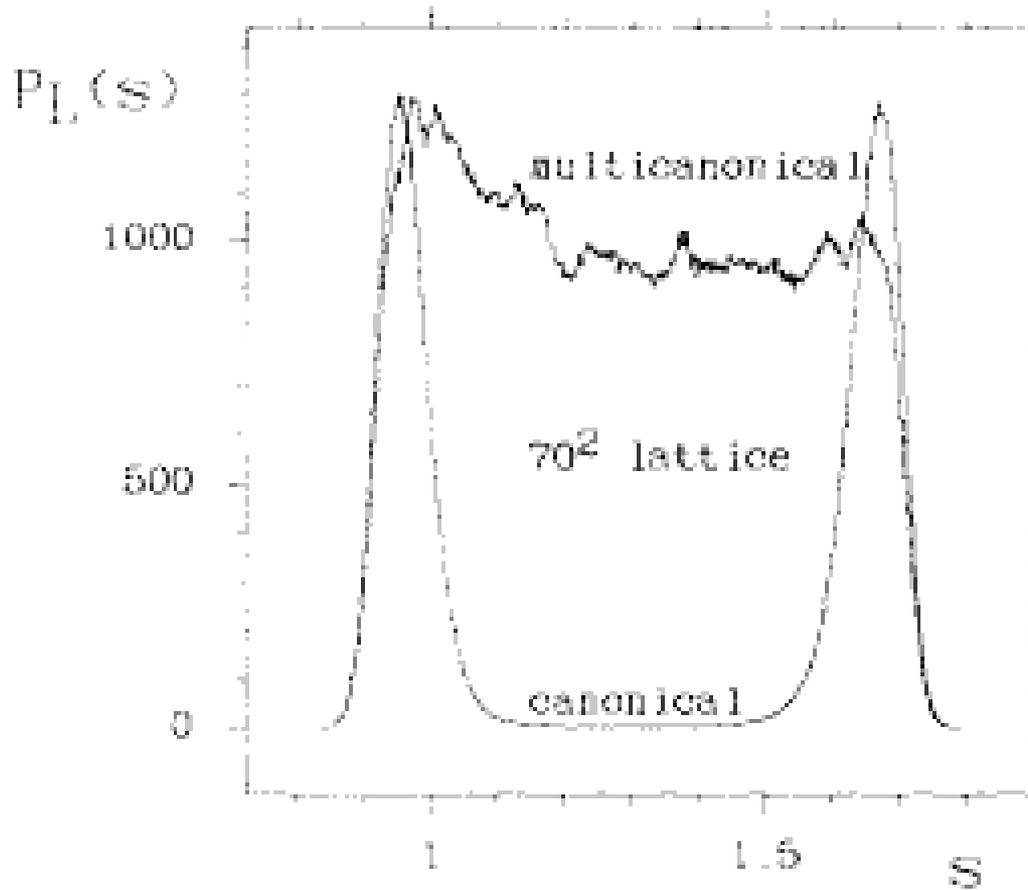
$$W(X \rightarrow X') \propto \min \left(1, \frac{f_n(X')}{f_n(X)} \right)$$

- 计算直方图 $H(E)$
- 由直方图得到新的分布

$$f_{n+1}(E) = \frac{f_n(E)}{H(E)}$$

- 迭代直到 $H(E)$ 变平

多正则， 计算结果



2D, 10态Potts模型，多正则

From A B Berg
and T Neuhaus,
Phys Rev Lett
68 (1992) 9.

自由能的计算

王福高-Landau方法, 能量空间的无规行走:

Fugao Wang and D. P. Landau, Phys. Rev. Lett. 86, 2050(2001);
Phys. Rev. E 64, 056101(2001).

自由能的计算

在过程中计算 $\Omega(E)$

以二维Ising模型为例，能量的可能取值为
 $-2NJ, -2NJ + 2J, \dots, 2NJ - 2J, 2NJ$
我们需要计算每个能级的状态数 $\Omega(E)$.

1. 赋初值：令所有能级 E 的状态数 $\Omega(E)$ 均为1.
2. 选定一个已知能量的位型.
3. 以随机或打字的方式改变一个格点的自旋. 设改变以前系统的能量为 E_1 , 改变以后系统的能量为 E_2 . 为了使访问能级 E 的概率正比于该能级状态数 $\Omega(E)$ 的倒数, 从能级 E_1 到 E_2 的转变几率为 $\min[(E_1)/(E_2), 1]$.
4. 按照接受状况更新状态数 $\Omega(E)$, 同时计算状态的能量分布 $H(E)$.

即：(1) 倘若当前的状态数是

$$\Omega(E_1) \geq \Omega(E_2)$$

则无条件接受新位型。

同时能级 E_2 的状态数 $\Omega(E_2)$ 乘以一个修正因子 $f(f > 1)$ ，并且能级 E_2 的访问次数 $H(E_2)$ 计数一次。

(2) 倘若当前的状态数是

$$\Omega(E_1) < \Omega(E_2)$$

则按几率 $\Omega(E_1)/\Omega(E_2)$ 接受新位型。如果接受新位型，那么能级 E_2 的状态数 $\Omega(E_2)$ 乘以一个修正因子 f ，并且能级 E_2 的访问次数 $H(E_2)$ 计数一次；如果不接受新位型，那么能级 E_1 的状态数 $\Omega(E_1)$ 乘以一个修正因子 f ，并且能级 E_1 的访问次数 $H(E_1)$ 计数一次。

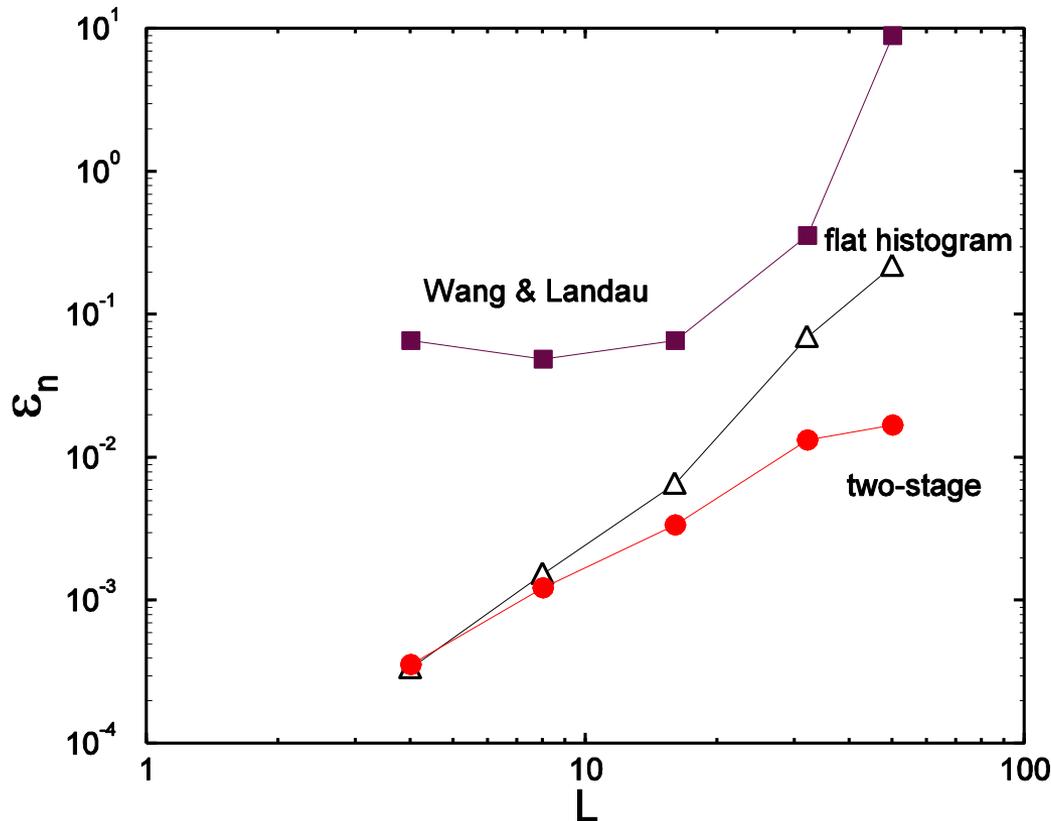
收敛的标志： $H(E) = \text{常数} !$

自由能的计算

其它重要方法:

- 1, Multistage Sampling (McDonald and Singer, 1967, 1969)
- 2, Finite Size method (Mon, 1985)
- 3, Particle-Insertion Method (B. Widom, 1962)
- 4, Density Scaling Monte Carlo (J P Valleau, 1991)
- 5,
- 6,

比较



2D Ising 模型态密度的误差

10^6 MCS.

From J S Wang and R H Swendsen, J Stat Phys 106 (2002) 245.

自由能的计算

选作习题：

试用王福高一Landau 方法计算二维Ising模型的态密度并由此计算二维Ising模型的自由能和熵密度作为温度的函数。