

# Monte Carlo 模拟方法

## MC Simulation Method



# Monte Carlo 模拟

## 1. 重要性抽样

$$\theta = \int_0^1 f(x) dx = \int_0^1 \frac{e^x - 1}{e - 1} dx$$

它可以用 $f(x)$ 在 $x \in [0,1]$ 区间上的随机样本的平均值估计:

$$\bar{\theta} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n f_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n f(\xi_i)$$

这种方法称为**直接抽样法**。在直接抽样法中，抽样点是以均匀的概率选取的，完全不考虑函数的本性。如果函数 $f(x)$ 是一个常数，则MC计算得到的估计值就是该常数，MC模拟没有任何误差。

# Monte Carlo 模拟

如果函数 $f(x)$ 不是常数，则MC计算得到的估计值与真值之间就有一定的误差。估计值与真值之间的标准方差的理论值为：

$$\sigma = \left[ \frac{1}{n} \int_0^1 [f(x) - \theta]^2 dx \right]^{1/2}$$

显然，函数 $f(x)$ 愈平坦误差愈小，反之，误差愈大。如果函数 $f(x)$ 在某一 $x$ 值附近有一陡峭的峰，则采用直接抽样将会产生很大的误差，原因是峰值附近的抽样点对平均值的贡献比较大，但抽到这些点的概率比较小；而尾部抽样点对平均值的贡献比较小，但抽到这些点的概率却比较大。设想，在峰值附近多抽一些样本，尾部少抽一些样本，将使MC模拟的效率更高(抽取同样数量的样本的方差更小)。这就是**重要性抽样的基本思想**。

# Monte Carlo 模拟

进一步假设我们可以构造一个函数 $p(x)$ , 使 $p(x)$ 与 $f(x)$ 的形状相像, 但是 $p(x)$ 的积分可以用解析方法算出。并且:

$$p(x) > 0 \quad P(x) = \int_0^x p(x) dx \quad P(1) = 1$$

则原积分可表示为:

$$\theta = \int_0^1 f(x) dx = \int_0^1 \frac{f(x)}{p(x)} p(x) dx = \int_0^1 \frac{f(x)}{p(x)} dP(x)$$

如果我们按 $P(x)$ 分布选取抽样点, 则 $\theta$ 的无偏估计和方差为:

$$\bar{\theta} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n f(\xi_i) / p(\xi_i)$$

$$\sigma_{f/p} = \left[ \frac{1}{n} \int_0^1 [f(x) / p(x) - \theta]^2 dP(x) \right]^{1/2}$$

# Monte Carlo 模拟

例如:

$$\theta = \int_0^1 f(x) dx = \int_0^1 \frac{e^x - 1}{e - 1} dx$$

可以取  $p(x)=2x$ , 则  $P(x)=x^2$

$$\begin{aligned}\theta &= \int_0^1 f(x) dx = \int_0^1 \frac{e^x - 1}{e - 1} dx = \int_0^1 \frac{e^x - 1}{2x(e - 1)} dx^2 = \int_0^1 \frac{(1 + x + \frac{x^2}{2!} + \dots) - 1}{2x(e - 1)} dx^2 \\ &= \int_0^1 \frac{1 + \frac{x}{2!} + \dots}{2(e - 1)} dx^2\end{aligned}$$

被积函数  $g(x)$  也是单调递增函数, 并且大于  $1/(2(e-1)) > 0.29$

被积函数  $g(x)$  小于  $e/(2(e-1)) = 0.79$

# Monte Carlo 模拟

## 2. Metropolis抽样

根据统计力学原理，系统的宏观性质是对应微观量的系统平均值：

$$\langle A \rangle = \sum_i A_i \exp[-\beta H_i] / Z$$

$$Z = \sum_i e^{-\beta H_i}$$

由于Boltzmann分布函数是一个很陡峭的函数，因此需要采用重要性抽样方法。一种自然的想法是在Boltzmann分布上抽样，但其中的 $Z$ 为所有微观状态的Boltzmann因子之和，我们事先并不知道。

# Monte Carlo 模拟

---

1953年Metropolis等成功地避开了上述难题。其方法是在位形空间构作一个**Markov链**，使样本点出现的概率随着链的增长逐步趋近于平衡时的Boltzmann分布。整个抽样过程(Markov过程)犹如盲人爬山，每爬一步就与前一步比较一下高度上的改变情况，然后根据一定的判断准则，决定继续爬下一步还是退回到前一步去换个方向或改变跨距继续爬。

# Monte Carlo 模拟

Markov链上的样本序列满足下列两个条件：

1、链上的每一个样本点都属于一个有限的样本集合，这一集合称为状态空间；

$$\{\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_m, \Gamma_n \dots\}$$

2、链上任何一个样本点的出现几率仅与前一个样本点有关。

在Markov链中，任何两个状态 $\Gamma_m$ 和 $\Gamma_n$ 之间通过转移概率 $\pi_{mn}$ 相联系。转移概率是指样本点从状态 $m$ 转变为状态 $n$ 的概率，根据概率的归一化条件，可知

$$\sum_n \pi_{mn} = 1$$



# Monte Carlo 模拟

如果链上某个样本点的分布密度为 $\rho^{(1)}$ ，则经过一步状态转移后，其分布密度函数将变为 $\rho^{(2)} = \rho^{(1)}\pi$ ，其中 $\pi$ 是以 $\pi_{mn}$ 为元素的矩阵。当Markov链无限增长时，链上的样本几率分布将趋向于一个极限分布，这个极限分布满足

$$\rho_n = \sum_m \rho_m \pi_{mn}$$

为了使得Markov链的极限分布正好就是Boltzmann分布，引入微观可逆性条件或细致平衡条件：

$$\rho_m \pi_{mn} = \rho_n \pi_{nm}$$

# Monte Carlo 模拟

Metropolis抽样法即构筑了一个满足上述要求的转移矩阵 $\pi$ ：

$$\begin{aligned}\pi_{mn} &= \alpha_{mn} & \rho_n &\geq \rho_m & m \neq n \\ \pi_{mn} &= \alpha_{mn} (\rho_n / \rho_m) & \rho_n &< \rho_m & m \neq n \\ \pi_{mm} &= 1 - \sum_{m \neq n} \pi_{mn}\end{aligned}$$

上式中 $\alpha_{mn}$ 选择是任意的，其唯一的约束条件就是必须满足对称性。 $\rho_m$ 和 $\rho_n$ 是构型空间中状态 $m$ 和 $n$ 出现的几率密度：

$$\rho_i = \exp[-\beta H_i] / Z \quad \text{则} \quad \rho_n / \rho_m = \exp[-\beta \Delta H]$$

# Monte Carlo 模拟

Metropolis抽样法的基本步骤为：

- (1) 规定一个初始位形 $m$ ;
- (2) 产生一个新位形 $n$ ;
- (3) 计算哈密顿量变化 $\Delta H = H_n - H_m$ ;
- (4) 如果 $\Delta H < 0$ ,  $\rho_n / \rho_m > 1$ , 接受新位形, 回到第(2)步;
- (5) 如果 $\Delta H > 0$ ,  $\rho_n / \rho_m < 1$ , 则新位形以 $\rho_n / \rho_m = \exp[-\beta \Delta H]$ 的概率接受,

具体做法是：产生一个随机数 $\xi \in [0, 1]$ , 若 $\xi < \exp[-\beta \Delta H]$ , 接受新位形, 回到第2步; 否则, 保留老位形作为新位形并回到第2步。

# Monte Carlo 模拟

## 3. MC模拟细节

### 3.1 初始构型

为开始MC模拟，必须指定模拟盒子中所有粒子的初始位置。由于平衡性质与初始条件的选择无关，原则上任何合理的初始构型都是可行的，但实际上需要小心谨慎。

例如，对于固体性质的模拟，我们可以按照晶体结构构作初始构型，这个初始构型应该尽量接近实际的晶体结构。对于流体，我们可以用简单晶体结构(如面心立方晶体)构作初始构型，由于在模拟密度和温度下，该晶体是热力学不稳定的，模拟开始后它随之会熔化。但在高密度下要注意亚稳定态的存在。

# Monte Carlo 模拟

## 3.1 初始构型

如果发现模拟结果与初始构型有关，有两种可能的原因：一是模拟系统的行为的确是各态历经的，例如玻璃态材料或低温无序合金等；另一种更为可能的是系统是各态历经的，但模拟的抽样不合适，即还未达到平衡。

## 3.2 平衡性质的统计

从一个任意的初始位形出发，只有在抽取足够多的样本点后，Metropolis抽样方法得到的样本点出现的概率才趋近于平衡时的Boltzmann分布。而宏观热力学性质的统计必须用服从Boltzmann分布的样本点统计得到。

# Monte Carlo 模拟

## 3.2 平衡性质的统计

因此，在MC模拟中，刚开始产生的样本点由于不服从 Boltzmann 分布而必须被抛弃。由此产生的一个问题是，需要抛弃多少个样本点？不同的系统、不同的模拟对象，需要抛弃的非平衡分布样品的数量是不一样的，需要在模拟过程中根据实际情况摸索。

一个比较简单的方法是随时跟踪系统性质的变化，例如在NVT正则系综中，可以跟踪系统势能的变化大致判断系统什么时候能够达到平衡状态。在 $\mu$ VT巨正则系综中，则可跟踪系统密度的变化进行判断。

# Monte Carlo 模拟

## 3.3 细致平衡(或微观可逆性)条件的重要性

在Metropolis抽样方法中通常要求抽样算法满足细致平衡或微观可逆性条件。这种条件是充分的，但并不是必要的。也就是说，如果一个算法是满足微观可逆性条件的，则它一定是正确的抽样方法；反之，如果某种抽样方法并不满足微观可逆性条件，我们并不能断定它就是不正确的抽样方法。

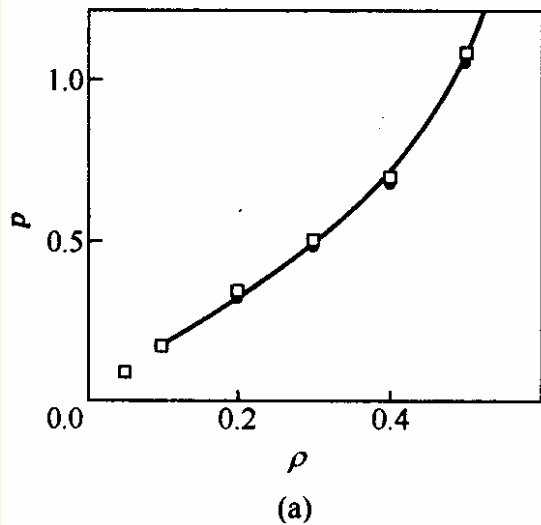
在实际模拟中，如果发现某种抽样算法不满足微观可逆性条件，除非我们可以证明它能产生正确的分布，否则不推荐使用这种算法，即使看上去合理的算法也可能产生严重的、系统的误差。

# Monte Carlo 模拟

## 3.3 细致平衡(或微观可逆性)条件的重要性

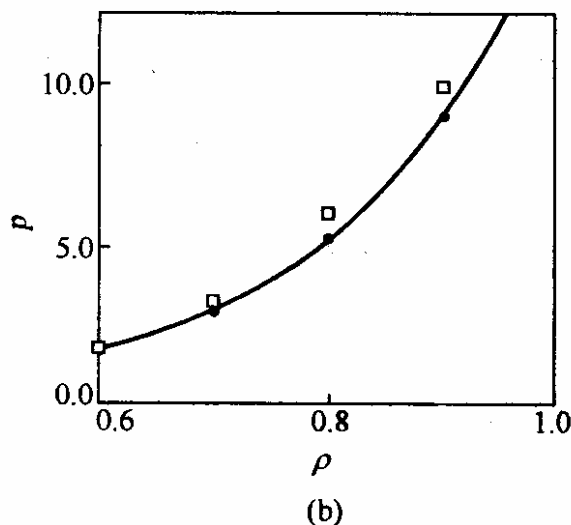
$$\begin{aligned}x' &= pbc[x + (2\xi_1 - 1)\delta x_{\max}] \\y' &= pbc[y + (2\xi_2 - 1)\delta y_{\max}] \\z' &= pbc[z + (2\xi_3 - 1)\delta z_{\max}]\end{aligned}$$

**方法1**



$$\begin{aligned}x' &= pbc[x + (\xi_1 - 0)\delta x_{\max}] \\y' &= pbc[y + (\xi_2 - 0)\delta y_{\max}] \\z' &= pbc[z + (\xi_3 - 0)\delta z_{\max}]\end{aligned}$$

**方法2**



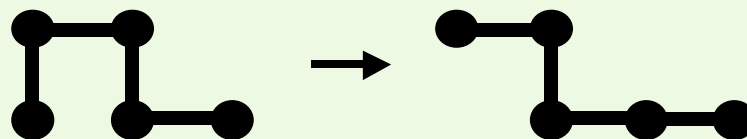
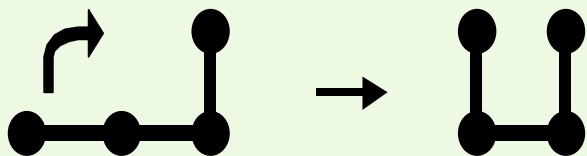
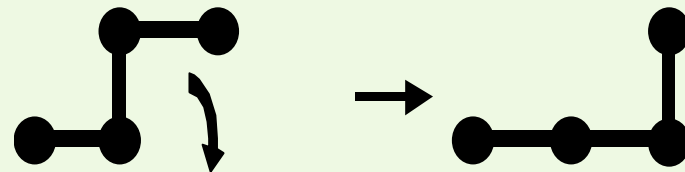
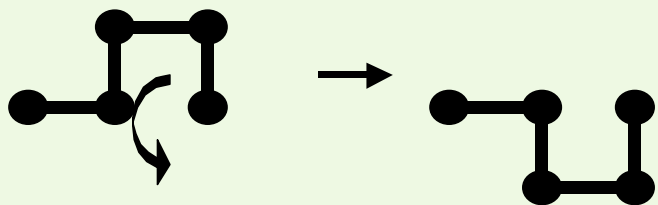
LJ流体的压力( $T=2.0$ )  
圆圈采用方法1、方块  
采用方法2,  $N=500$ ,  
实线是Johnson等的状  
态方程计算结果



# Monte Carlo 模拟

## 3.3 细致平衡(或微观可逆性)条件的重要性

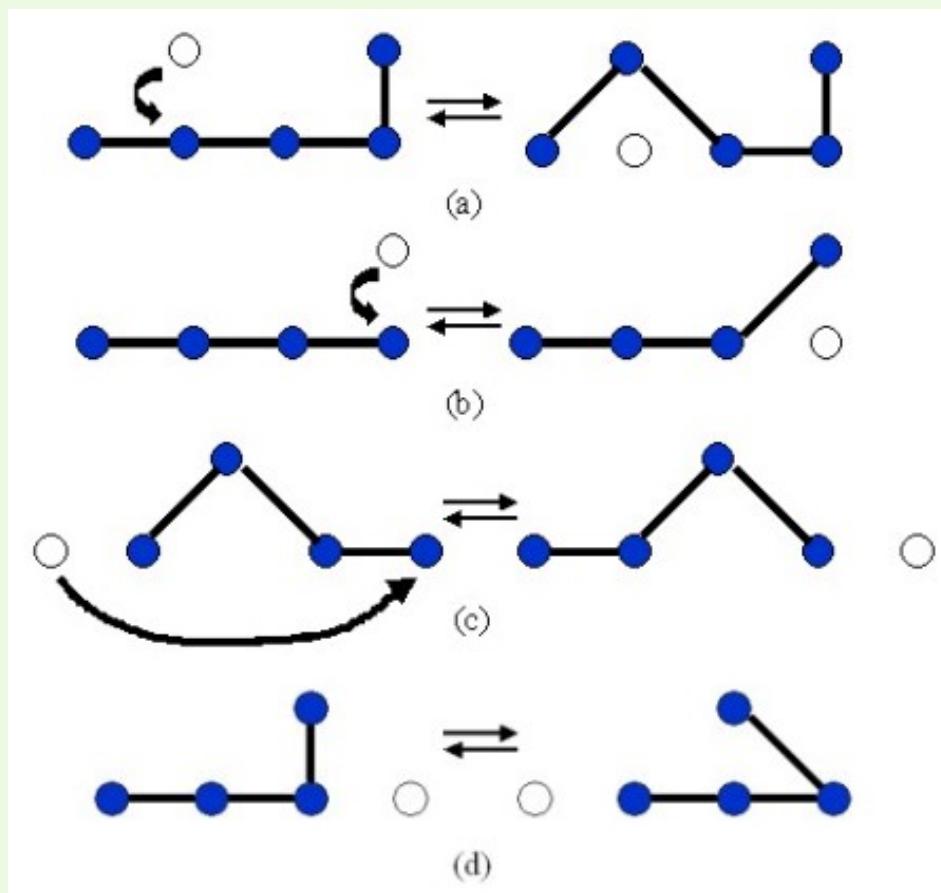
另一个例子是共聚高分子熔体的微观相变结构模拟，采用的是格子模型。一般的高分子运动方法有曲柄，L翻转，摆尾和蛇行运动。



# Monte Carlo 模拟

## 3.3 细致平衡(或微观可逆性)条件的重要性

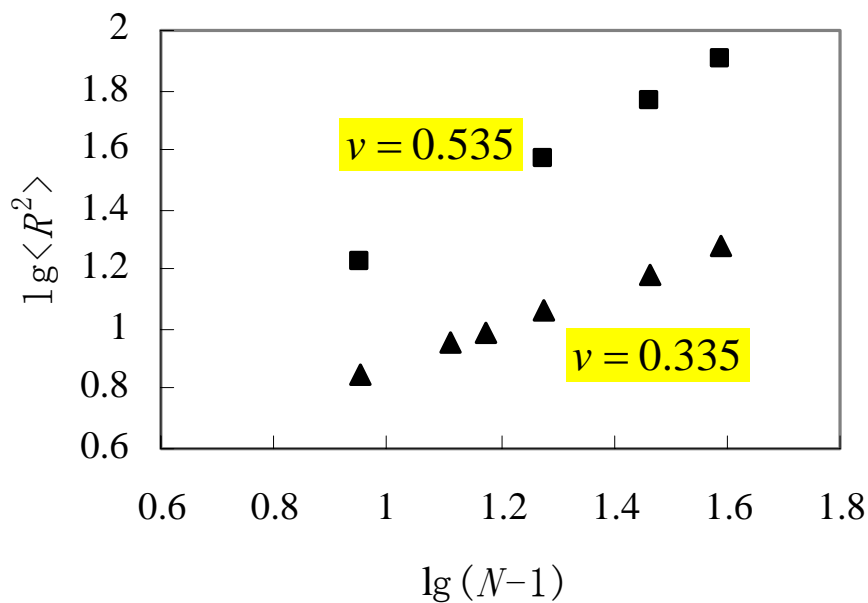
对于浓度(密度)比较低的高分子系统,上述运动的效率是比较高的。对于高密度系统,效率就非常低,因为大部分尝试都因为与其它高分子链节重叠而被拒。**陆建明等**提出了一种结合键长涨落和空穴扩散的算法,它是随机挑选空穴,然后与周围的高分子链节交换位置,达到产生新构型的目的。



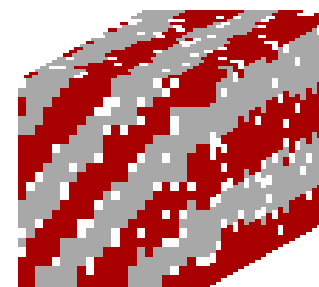
# Monte Carlo 模拟

## 3.3 细致平衡(或微观可逆性)条件的重要性

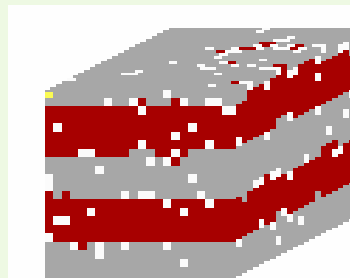
我们发现：该算法中的中间蛇行运动不满足微观可逆性条件。



平均末端距与链长的标度关系



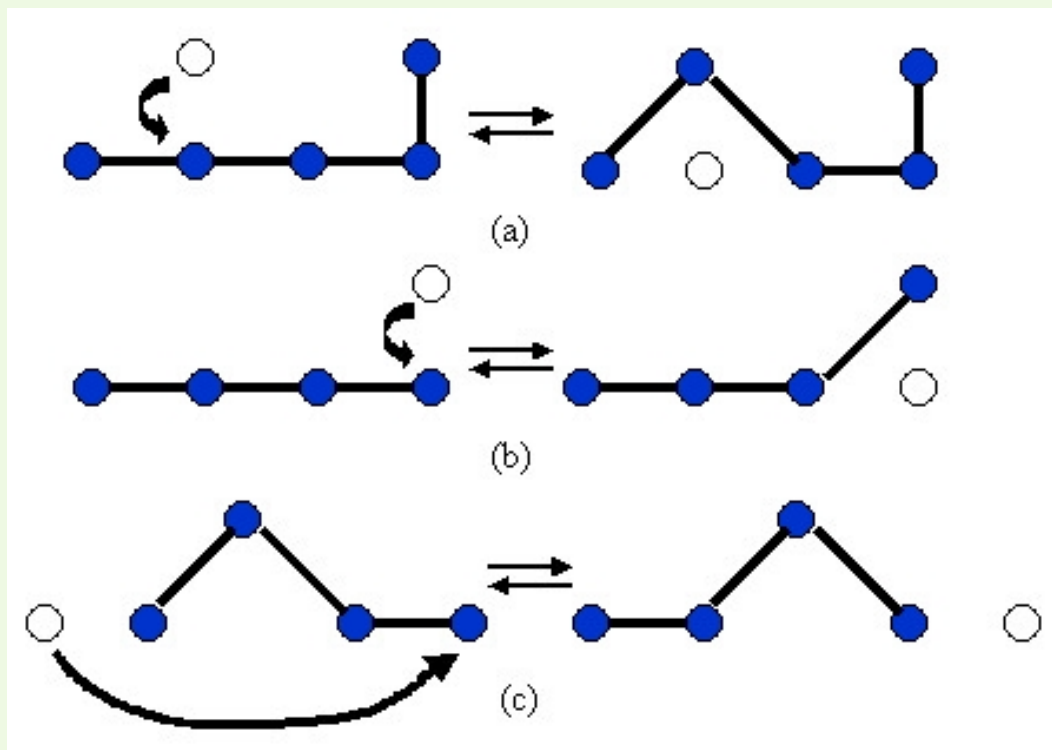
包含中间蛇行运动



去除中间蛇行运动

# Monte Carlo 模拟

## 3.3 细致平衡(或微观可逆性)条件的重要性



我们改进的同时结合键长涨落和空穴扩散的MC算法

(a)(b) 单链节运动;      (c) 蛇行运动

# Monte Carlo 模拟

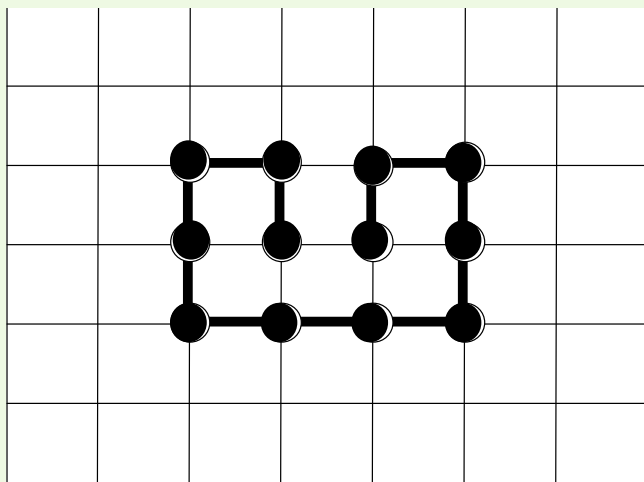
## 3.4 抽样算法的各态历经问题

一个好的抽样算法还应该满足各态历经，即从构型空间的任意一点出发，经过有限数目的MC尝试运动，可以到达指定的构型。

有些简单的MC方法可以保证各态历经，但常常不是最有效的(模拟效率不高)，而许多有效的方法却并未被证明是各态历经的，有的甚至被证明不是各态历经的。解决的方案是将有效的非各态历经的方法与一种效率较差但各态历经的方法相混合，这样原则上应该可以达到各态历经。

# Monte Carlo 模拟

## 3.4 抽样算法的各态历经问题



蛇行算法的各态历经问题

以高分子的运动为例：如果起始构型是可以移动的，则通过蛇行移动显然无法产生左图这种“冻结”的构型。这就是说，光用蛇行算法来移动分子，有可能漏掉一些有用的构型。显然，这在Monte Carlo模拟中是不允许的。正因为上述两个缺点，在实际的模拟中，蛇行算法常需要与其它的算法一起使用。

# Monte Carlo 模拟

## 3.5 模拟中的对比单位

在MC模拟中，必须采用对比单位。对于LJ流体，无因次压力、无因次密度和无因次温度分别为：

$$p^*=p\sigma^3/\varepsilon, \quad \rho^*=\rho\sigma^3, \quad T^*=kT/\varepsilon$$

例如模拟研究60K和840kg/m<sup>3</sup>的Ar以及112K和1617kg/m<sup>3</sup>的Xe的热力学性质。如果采用对比单位，则两者（均为LJ流体）对应于同一状态 $\rho^*=0.5$ 和 $T^*=0.5$ 。我们只要模拟这一对比状态下LJ流体的热力学性质(对比单位)，即可根据Ar和Xe的 $\varepsilon$ 和 $\sigma$ 分别得到Ar和Xe的相应的热力学性质。

# Monte Carlo 模拟

## 3.6 模拟中何以要再次计数老的构型

在Metropolis抽样方法中，如果一次尝试移动被拒绝，则退回到老的构型，由于下一次尝试移动的选择是随机的，这就意味着我们再一次计算了老的构型对系综平均贡献。这一点似乎与我们的直觉相矛盾，我们为什么不可以当一次尝试移动被拒后，仍旧选择这个分子作下一次尝试移动，直到尝试移动被接受为止？

$$\pi_{mn} = \min\{1, \rho_n / \rho_m\}$$

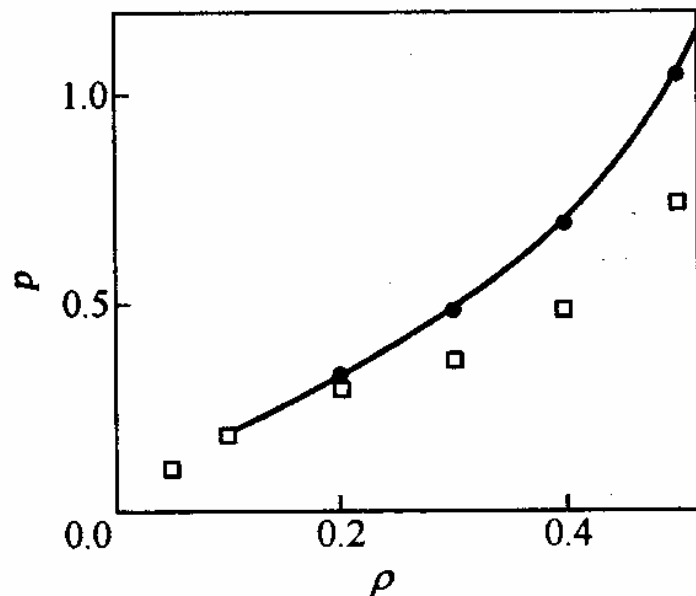
$$\text{因为 } \sum_n \pi_{mn} = 1$$

$$\longrightarrow \pi_{mm} = 1 - \sum_{n \neq m} \pi_{mn}$$

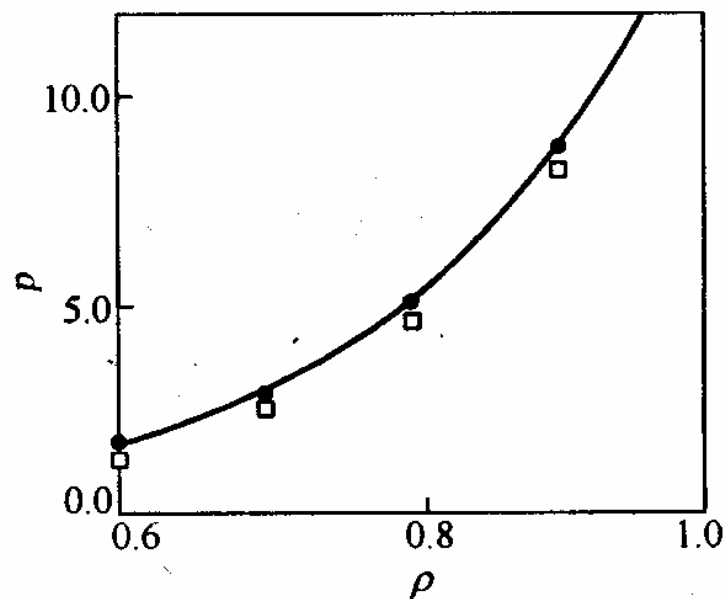
它表明应当接受老的构型



# Monte Carlo 模拟



(a)



(b)

LJ流体的压力( $T^*=2.0$ )

实心圆圈计数老构型、方块不计数老构型，  
 $N=108$ ，实线是Johnson等的状态方程计算结果

# Monte Carlo 模拟

## 4. MC模拟中粒子移动的方法

### 4.1 平动

对于球形粒子，只要改变质心位置即可。在MC模拟中，通常一次移动一个粒子。一种方法是在原来位置每次移动一小步。还有一种方法是每次移动到一个随机挑选的全新位置。后者主要适合于低密度下的模拟，对系统的扰动效率比较高，但在高密度下由于大部分移动会与其它粒子重叠而失效，因此需要采用前者。

$$\begin{aligned}x' &= \text{pbc}[x + (2\xi_1 - 1)\delta x_{\max}] \\y' &= \text{pbc}[y + (2\xi_2 - 1)\delta y_{\max}] \\z' &= \text{pbc}[z + (2\xi_3 - 1)\delta z_{\max}]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}x' &= (2\xi_1 - 1)L_x \\y' &= (2\xi_2 - 1)L_y \\z' &= (2\xi_3 - 1)L_z\end{aligned}$$

# Monte Carlo 模拟

## 4.2 刚性分子的方位转动

非球形的刚性分子，或球形分子间相互作用能与分子取向有关(如偶极作用、氢键作用等)时，MC模拟中需要改变分子的方位角。我们可以采用欧拉角表示分子的取向，其尝试转动可表示为：

$$\phi' = \phi + (2\xi_1 - 1)\Delta\phi_{\max}$$

$$\cos \theta' = \cos \theta + (2\xi_2 - 1)\Delta(\cos \theta)_{\max}$$

$$\psi' = \psi + (2\xi_3 - 1)\Delta\psi_{\max}$$

对于一个分子，平动和转动可以同时进行，也可以分别执行。如果它们对应独立的运动，则运动类型的选择必须是随机的而不能是确定的。

# Monte Carlo 模拟

## 4.3 格子模型上的分子运动

很多系统采用格子模型。由于格子模型的坐标并不是连续变化的，其分子的移动有其特殊性。如果每个分子只占一个格点(即Ising格子)，分子的运动方法可表示为：

- 1、随机选择一个分子 $i$ ；
- 2、在 $i$ 分子最近邻的 $z$ 个格子中随机选择一个；
- 3、如果该格子已被其它分子占有，放弃尝试移动，回到步骤1；
- 4、如果该格子是空的，则尝试将分子移动到该格点，计算分子移动前后系统能量的变化，按Metropolis抽样方法决定是否接受该尝试移动。回到步骤1。

# Monte Carlo 模拟

## 4.3 格子模型上的分子运动

我们也可以采用另一种方法：

- 1、随机选择两个格点 $i$ 和 $j$ ;
- 2、如果两个格点均被分子占有或都是空的，放弃尝试移动，回到步骤1;
- 3、如果一个格点是空的，另一个格点是被分子占有的，则尝试将它们交换位置，计算交换位置前后系统能量的变化，按Metropolis抽样方法决定是否接受该尝试移动。回到步骤1。

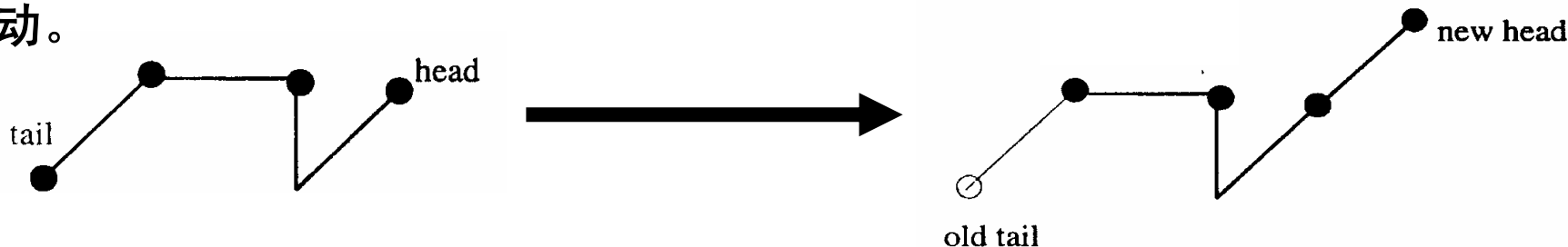
# Monte Carlo 模拟

## 4.4 高分子的运动

高分子为链状分子，在格子模型中可表现为一串有化学键连接的格子。运动时化学键不能断裂和交叉。高分子的链状分子的运动分单链节运动和多链节运动。下面介绍几种常见的简单运动方式：

**(1) 蛇行运动** 既可用于格子模型，也可用于非格子模型。

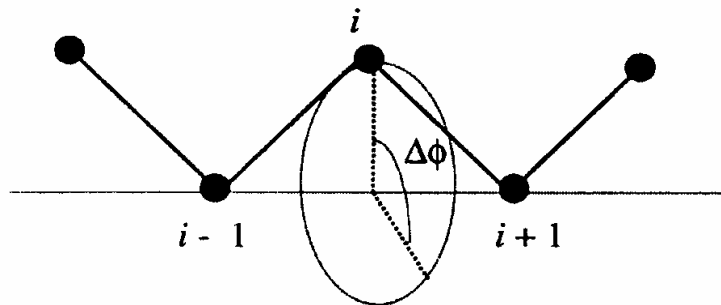
- 1、随机挑选高分子的两个末端链节作为链的头尾，例如链节1
- 2、将另一端的链节(链节 $r$ )去掉，在链节1的周围随机选择一个位置增加一个链节，并与链节1相连。
- 3、计算分子运动前后系统能量的变化，按Metropolis方法判断是否接受运动。



# Monte Carlo 模拟

**(2) 曲柄和摆尾运动** 曲柄运动当初是为格子流体设计的，目前已被广泛用于格子模型和非格子模型。设高分子的链节数为 $r$ ，则曲柄和摆尾运动可表示为：

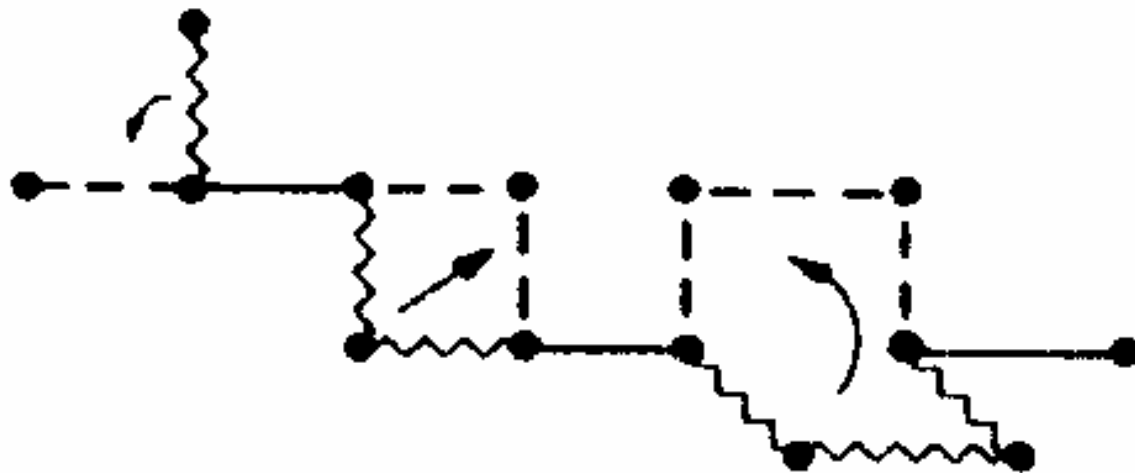
- 1、随机挑选高分子的一个链节 $i$ ；
- 2、如果所选择的链节是头( $i=1$ )或尾( $i=r$ )，进行摆尾运动，即随机改变头或尾链节的方向；如果选中的是中间链节，则将该链节绕 $i-1$ 到 $i+1$ 连成的直线旋转一个随机选择的角度(在 $-\Delta\phi_{\max}$ 和 $\Delta\phi_{\max}$ 之间均匀选择)
- 3、计算分子运动前后系统能量的变化，按Metropolis方法判断是否接受运动。



# Monte Carlo 模拟

## (2) 曲柄和摆尾运动

对于立方格子流体，还有一种针对两个链节的曲柄运动，它要求 $i$ 和 $i+1$ 连成的线段的方向与 $i-1$ 和 $i+2$ 线段的方向一致，旋转90,180和270度角。



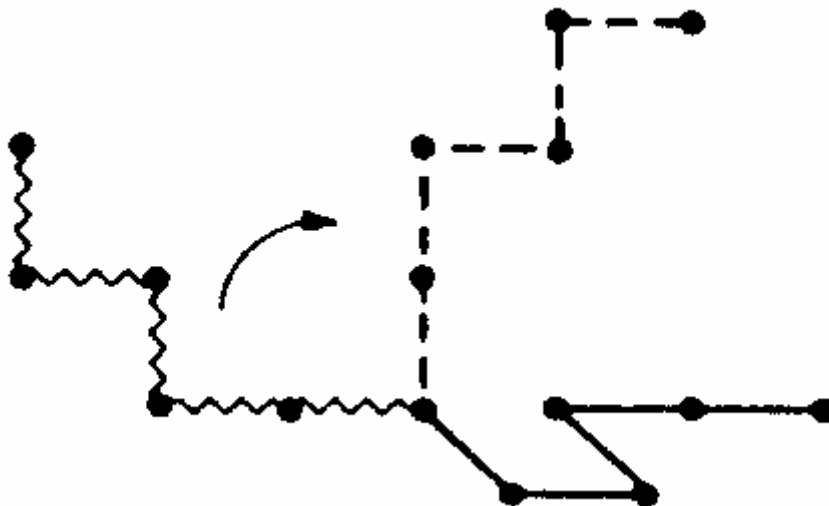


# Monte Carlo 模拟

## (3) 枢轴转动

枢轴转动的方法是这样的：在分子链上随机选择一个链节作为枢轴点，然后将分子的一部分绕该枢轴点旋转一个角度。如果转动后的链节与其它链节有重合，则拒绝，否则按Metropolis判据决定是否接受新构型。

枢轴转动法主要用于单链模拟，虽然因为很容易与分子的其余部分重叠，而使拒受的几率很大，但由于其效率高而获得应用。随着密度的升高，该方法的效率由于和其它分子重叠的几率迅速上升而下降，一般不推荐使用。



# Monte Carlo 模拟

## 5. 不同系综中的MC模拟方法

### 5.1 NVT系综（正则系综）

对于正则系综，系统新位形的接受概率可表示为：

$$p_{mn} = \min(1, \rho_n / \rho_m = \exp\{-\beta[E(n) - E(o)]\})$$

- (1) 规定一个初始位形m;
- (2) 产生一个新位形n;
- (3) 计算系统的能量变化 $\Delta E = E_n - E_m$ ;
- (4) 如果 $\Delta E < 0$ ，接受新位形，回到第(2)步;
- (5) 如果 $\Delta E > 0$ ，则新位形以 $\rho_n / \rho_m = \exp[-\beta\Delta E]$ 的概率接受，回到第2步。

# Monte Carlo 模拟

## 5.2 $NVE$ 系综（微正则系综）

对于微正则系综，一切微观状态具有相等的出现几率，因此我们不能象正则系综那样推导一个尝试移动的接受概率，其模拟需要另想办法。

由于系统的能量恒定，我们必须建立一个算法，使得系统以遍历方式在构型空间中的恒定能量面上运动。由于恒定能量面上的点出现的几率相等，因此系统是按随机方式在恒定能量面上移动。也就是说，在微正则系综的抽样中，我们只要能构造一个算法，每次随机产生的构型所对应的系统能量相等即可。

# Monte Carlo 模拟

## 5.2 NVE系综（微正则系综）

但要真正做到能量恒定是非常困难的，我们对此约束放松一点，允许实际取样得到的构型能量偏离 $\varepsilon$ ，即允许能量在 $E - \varepsilon < E(r^N) < E + \varepsilon$ 的范围内变化。

为此，我们可以在系统中加入一个“妖精”，它没有大小，与其它分子也没有相互作用，但具有可变化的能量 $E_D$ 。

当系统达到平衡后，我们可以导出“妖精”具有能量为 $E_D$ 的概率服从Boltzmann分布：

$$\rho(E_D) \propto \exp(-\beta E_D)$$

# Monte Carlo 模拟

## 5.2 NVE系综（微正则系综）

- (1) 产生一个初始位型 $m$ ，要求满足 $E(r^N)=E$ ；设定妖精的初始能量 $E_D$ (如=0)
- (2) 产生一个新位型 $n$ ；计算系统的能量变化 $\Delta E=E_n-E_m$ ；
- (3) 如果 $\Delta E<0$ ， 接受新位形，并令 $E_D=E_D-\Delta E$ ，回到第(2)步；
- (4) 如果 $\Delta E>0$ 且 $E_D-\Delta E >0$ 时接受新位型，并令 $E_D=E_D-\Delta E$ ，回到第2步。
- (5) 如果 $\Delta E>0$ 且 $E_D-\Delta E <0$ 时，拒绝新位型，回到第2步。

# Monte Carlo 模拟

## 5.3 $NpT$ 系综（恒温恒压系综）

在恒温恒压系综的模拟中，系统的体积是变化的。具体模拟时， $V$ 被简单地处理为与分子坐标相独立的附加坐标，则尝试改变 $V$ 和尝试改变 $s$ 必须满足相同的准则。

- (1) 规定一个初始位形 $m$ ;
- (2) 产生一个新位形 $n$ (分子位形改变或体积改变);
- (3) 计算  $\Delta H = \Delta E + p\Delta V - N\beta^{-1} \ln(V'/V)$
- (4) 如果 $\Delta H < 0$ ， 接受新位形， 回到第(2)步;
- (5) 如果 $\Delta H > 0$ ， 则新位形以 $\rho_n/\rho_m = \exp[-\beta\Delta H]$ 的概率接受， 回到第2步。

# Monte Carlo 模拟

## 5.3 $NpT$ 系综（恒温恒压系综）

我们可以通过随机选择一个分子并尝试改变它的坐标的方法产生新位形，也可以每个分子轮换着尝试改变坐标的方法产生新位形。如果是前者，我们应该有 $1/(N+1)$ 的概率进行体积尝试改变和 $N/(N+1)$ 的概率进行分子坐标尝试改变；如果采用后者，则每个分子轮换着尝试改变一次坐标后，需要进行一次体积改变尝试。

在进行 $NpT$ 系综模拟时，尽管我们实际上并不需要进行压力的计算，但在模拟中进行压力的统计有助于我们确认模拟程序的可靠性，因为模拟统计得到的压力在给定的系统压力附近起伏变化，偏差不会太大。

# Monte Carlo 模拟

## 5.4 $\mu VT$ 系综（巨正则系综）

在巨正则系综的模拟中，系统的粒子数是变化的。因此，尝试运动包括三种，一是系统粒子数不变时的粒子尝试移动，二是系统中原有粒子位置不变时的尝试插入粒子，三是系统中原有粒子位置不变时的尝试删除粒子，它们的接受概率分别为：

分子移动

$$p_{nm} = \min\{1, \exp[-\beta[(E(\mathbf{s}'^N) - E(\mathbf{s}^N))]]\}$$

插入粒子

$$p_{nm} = \min\{1, \frac{V}{\Lambda^3(N+1)} \exp[\beta[\mu - E(\mathbf{s}^{N+1}) + E(\mathbf{s}^N)]]\}$$

删除粒子

$$p_{nm} = \min\{1, \frac{\Lambda^3 N}{V} \exp[-\beta[\mu + E(\mathbf{s}^{N-1}) - E(\mathbf{s}^N)]]\}$$



# Monte Carlo 模拟

## 5.4 $\mu VT$ 系综（巨正则系综）

巨正则系综的MC模拟可表示为：

- (1) 规定一个初始位形 $m$ (包括分子数和分子位形);
- (2) 通过移动分子或插入分子或删除分子产生一个新位形 $n$ ;
- (3) 计算新位形的接受概率 $P_{nm}$
- (4) 产生一个随机数 $R$ , 如果 $R < P_{nm}$ , 接受新位形, 回到第(2)步;
- (5) 如果 $R > P_{nm}$ , 拒受新位形, 回到第(2)步。

具体模拟中，移动分子的频率和插入或删除分子的频率之比可以根据需要调节，但插入分子的频率或删除分子的频率之比一般为1:1。

# Monte Carlo 模拟

## 6. 化学势的MC模拟-widom试验粒子法

根据相平衡条件:  $p^\alpha = p^\beta$        $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$

为求得共存相的密度和组成, 我们需要知道压力和化学势随密度、温度和组成的变化关系。对于 $pVT$ 关系的模拟, 目前已发展了很多种有效的方法。由于压力和体积都是力学量, 它们的模拟一般都比较方便。而化学势则不同, 它是一个熵类统计量, 与系统配分函数的绝对值有关, 它的模拟计算就要复杂得多。

# Monte Carlo 模拟

以正则系综为例，按化学势的定义：

$$\mu = \left( \frac{\partial A}{\partial N} \right)_{T,V} = -kT \left( \frac{\partial \ln Z(N, T, V)}{\partial N} \right)_{T,V}$$

当分子数  $N$  很大时，上式中的导数可以用差商来代替，则

$$\begin{aligned} \beta\mu &= -\ln \frac{Z(N+1, T, V)}{Z(N, T, V)} = -\ln \frac{Q(N+1, T, V) / [(N+1)! \Lambda^{3(N+1)}]}{Q(N, T, V) / (N! \Lambda^{3N})} \\ &= \ln \frac{(N+1) \Lambda^3}{V} - \ln \frac{Q(N+1, T, V)}{V Q(N, T, V)} \end{aligned}$$

# Monte Carlo 模拟

定义: 
$$\mu^{\text{id}} = kT \ln \frac{(N+1)\Lambda^3}{V}$$

它是温度为 $T$ ，密度为 $\rho=(N+1)/V$ 时理想气体的化学势，则剩余化学势可表示为

$$\exp(-\beta\mu^{\text{r}}) = \exp[-\beta(\mu - \mu^{\text{id}})] = \frac{Q(N+1, T, V)}{VQ(N, T, V)} = \frac{\int_{(V)} d\mathbf{r}^{N+1} \exp(-\beta U_{N+1})}{\int_{(V)} dr_{N+1} \int_{(V)} d\mathbf{r}^N \exp(-\beta U_N)}$$

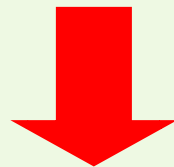
现考虑把 $N+1$ 个粒子的总能量表示为 $N$ 个粒子的总能量与第 $N+1$ 个粒子的能量之和，即，

$$U_{N+1}(\mathbf{r}^{N+1}) = U_N(\mathbf{r}^N) + u_{\text{t}}(\mathbf{r}^N, \mathbf{r}_{N+1})$$

# Monte Carlo 模拟

则:

$$\begin{aligned}\exp(-\beta\mu^r) &= \frac{\int_{(V)} d\mathbf{r}^N \exp(-\beta U_N) \int_{(V)} d\mathbf{r}_{N+1} \exp(-\beta u_t) / V}{\int_{(V)} d\mathbf{r}^N \exp(-\beta U_N)} \\ &= \frac{\int_{(V)} d\mathbf{r}^N \exp(-\beta U_N) \langle \exp(-\beta u_t) \rangle_V}{\int_{(V)} d\mathbf{r}^N \exp(-\beta U_N)}\end{aligned}$$



$$\exp(-\beta\mu^r) = \langle \langle \exp(-\beta u_t) \rangle_V \rangle_N$$

# Monte Carlo 模拟

$$\exp(-\beta\mu^r) = \left\langle \langle \exp(-\beta u_t) \rangle_V \right\rangle_N$$

它的物理意义是，在对 $N$ 个粒子的系统进行正则系综模拟的过程中，**达到平衡后**。每产生一个位形 $\mathbf{r}^N$ ，将该位形加以“冻结”。然后向这个“冻结”的位形中添加一个试验粒子，并计算试验粒子与其它 $N$ 个粒子的相互作用 $u_t$ 及相应的Boltzmann因子  $\exp(-\beta u_t)$ 。通过改变试验粒子的位置，计算  $\exp(-\beta u_t)$  在整个空间中的平均值(即上式中的内层平均)。这一平均值可以看作是  $\exp(-\beta\mu^r)$  的一个瞬间值。计算所有可能的位形下这一瞬间值的系综平均(即上式中的外层平均)，即可得到  $\exp(-\beta\mu^r)$ 。这一计算过程就称为“**widom插入粒子法**”。

# Monte Carlo 模拟

也可以把 $N$ 个粒子的能量看作是 $N+1$ 个粒子的总能量与第 $N+1$ 个粒子的能量之差，即，

$$\exp(-\beta\mu^r) = \frac{\int_{(V)} d\mathbf{r}^{N+1} \exp(-\beta U_{N+1})}{\int_{(V)} d\mathbf{r}^{N+1} \exp[-\beta(U_{N+1} - u_t)]} = \frac{\int_{(V)} d\mathbf{r}^{N+1} \exp(-\beta U_{N+1})}{\int_{(V)} \exp(\beta u_t) \times d\mathbf{r}^{N+1} \exp(-\beta U_{N+1})}$$



$$\exp(-\beta\mu^r) = 1 / \langle \exp(\beta u_t) \rangle_{N+1}$$

从形式上看，“插入粒子法”与“移除粒子法”都是严格的，但在实际的模拟中，“移除粒子法”几乎肯定不能得到正确的结果。这是因为，在移除粒子法中，对系综平均起主要贡献的是高能态位形，而用Metropolis取样法产生的总是低能态位形。

# Monte Carlo 模拟

试验粒子插入法在低密度及中等密度下可得到非常满意的结果，它的优点是：

- (1) 它既可以用于MC方法，也可以用于MD方法，而且只需对常规的模拟程序做很小的修改。
- (2) 它是在常规的 $NVT$ 系综或 $NpT$ 系综中进行，不需要特别的取样技术，或者说，它不改变系综的位形分布，因而可以方便地同时计算系统的压力、内能等力学性质。



# Monte Carlo 模拟

## 6.2 Ising格子流体化学势的模拟

在Ising格子模型中，空间被划分为按点阵形式排列的格位。每个格位只能被一个流体分子或一个空穴占据。流体分子之间通过最近邻接触位能而相互作用，即仅当两个流体分子出现在相邻的格位上形成分子对时，才具有作用位能 $-\varepsilon$ ，否则作用位能为0。这样，当系统处于某个构型 $\alpha$ 时的总能量为：

$$U_{\alpha} = -N_{11}\varepsilon$$

其中 $N_{11}$ 为系统处于构型 $\alpha$ 时分子对的数目。Ising格子模型的Widom方程推导如下：

# Monte Carlo 模拟

设在 $N_r$ 个格位中共有 $N$ 个不可区分的流体分子，则

正则配分函数为，

$$Q(N, N_r, T) = \frac{1}{N!} \sum_{\{P_N\}} \exp(-\beta E(P_N))$$


采用差商格式得化学势为

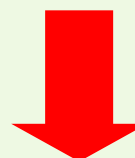
$$\beta\mu = -\ln \frac{Q(N+1, N_r, T)}{Q(N, N_r, T)} = -\ln \frac{1}{N+1} - \ln \frac{\sum_{\{P_{N+1}\}} \exp[-\beta E(P_{N+1})]}{\sum_{\{P_N\}} \exp[-\beta E(P_N)]}$$

# Monte Carlo 模拟

现在把 $N+1$ 个粒子的能量表示为 $N$ 个粒子与第 $N+1$ 个粒子的能量之和,

$$U(P_{N+1}) = U(P_N) + u(P_N, p_{N+1})$$


$$\beta\mu = -\ln \frac{1}{N+1} - \ln \frac{\sum_{p_{N+1}=1}^{N_r} \sum_{\{P_N\}} \exp[-\beta u(P_N, p_{N+1})] \times \exp[-\beta U(P_N)]}{\sum_{\{P_N\}} \exp[-\beta U(P_N)]}$$


$$\beta\mu = -\ln \frac{1}{N+1} - \ln \sum_{p_{N+1}=1}^{N_r} \langle \exp[-\beta u(p_{N+1})] \rangle_N$$

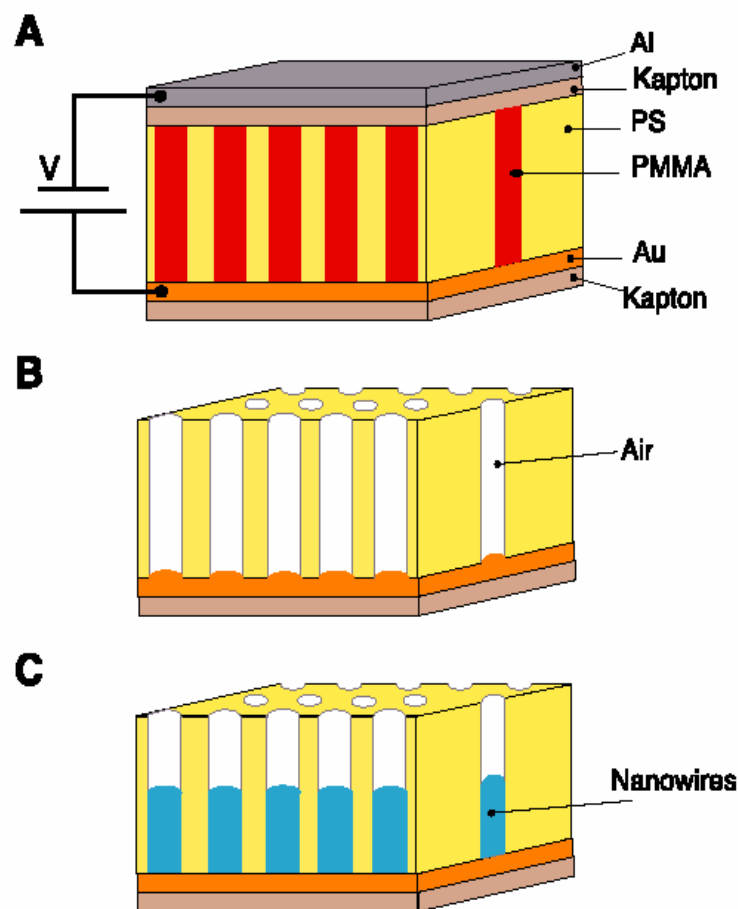
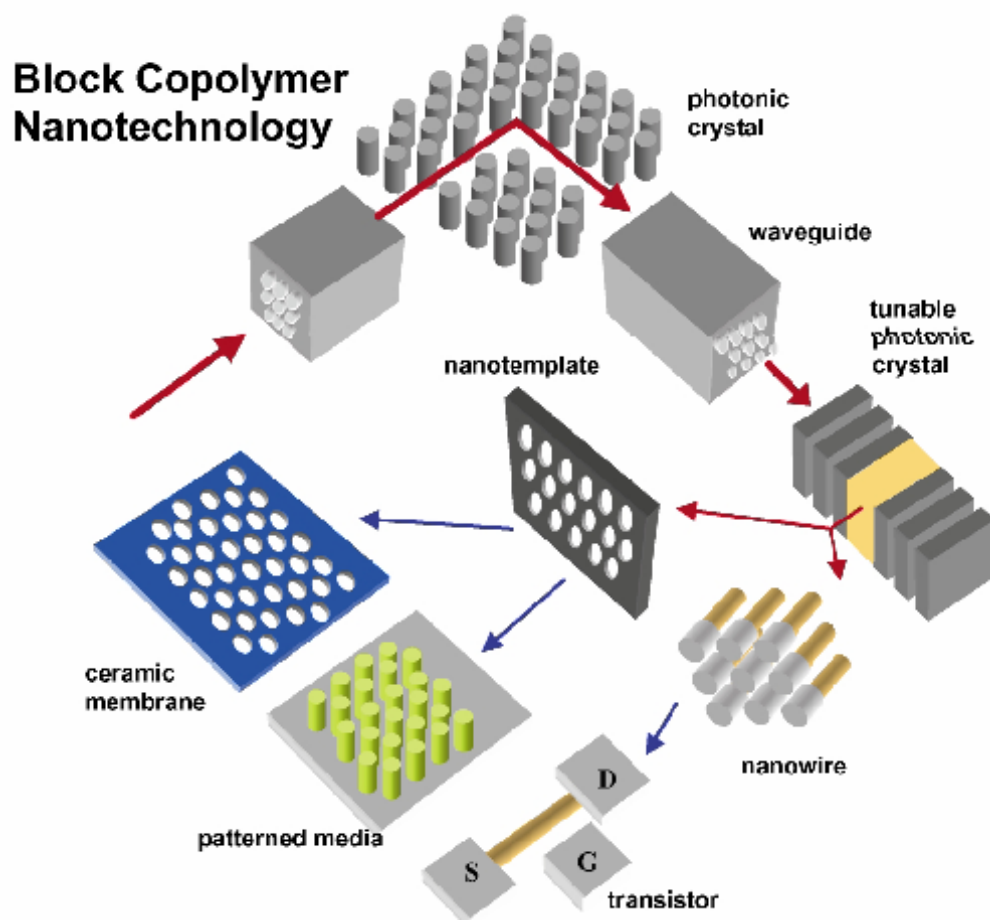
# Monte Carlo 模拟

进一步考虑到在一个均相系统中，上式求和中的每一项都是等价的，因此求和相当于乘以一个常数 $N_r$ ，则上式可进一步化简为

$$\beta\mu = -\ln \frac{N_r}{N+1} - \ln \langle \exp(-\beta u_t) \rangle_N \approx \ln \rho^* - \ln \langle \exp(-\beta u_t) \rangle_N$$

它与自由空间的Widom方程几乎完全相同，其差别仅在于理想气体贡献部分。因为在格子中流体分子没有动能，所以式中不出现de Broglie热波长。

# Monte Carlo 模拟的应用

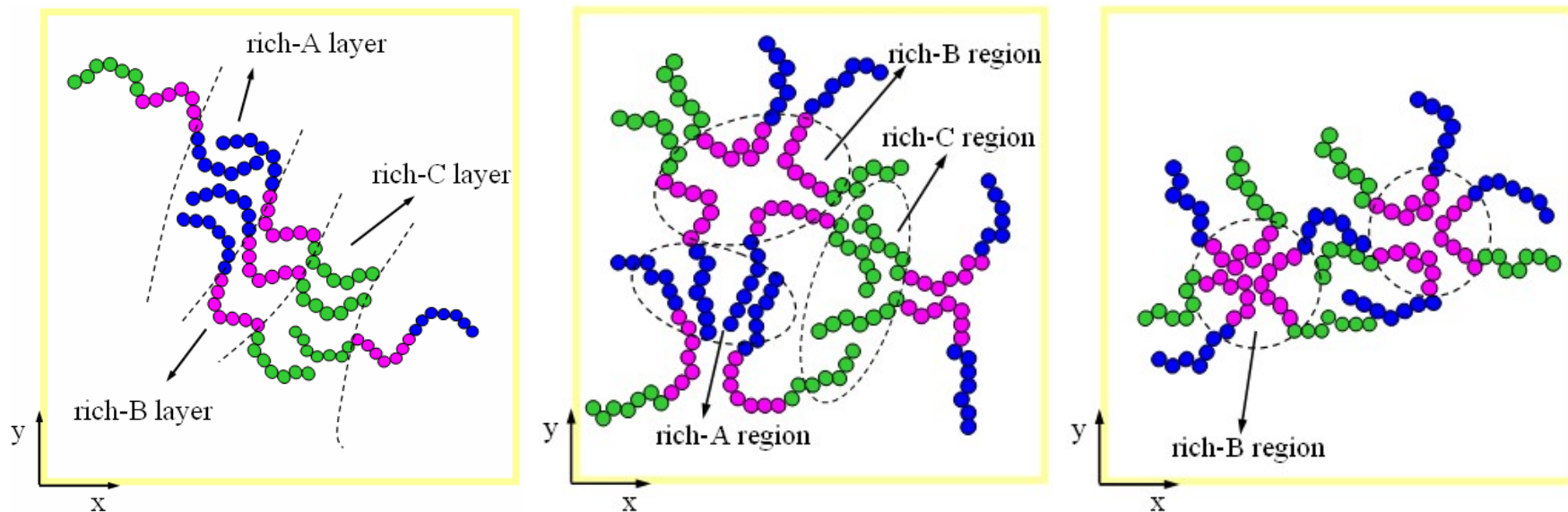


基于嵌段共聚物自组装的纳米科技



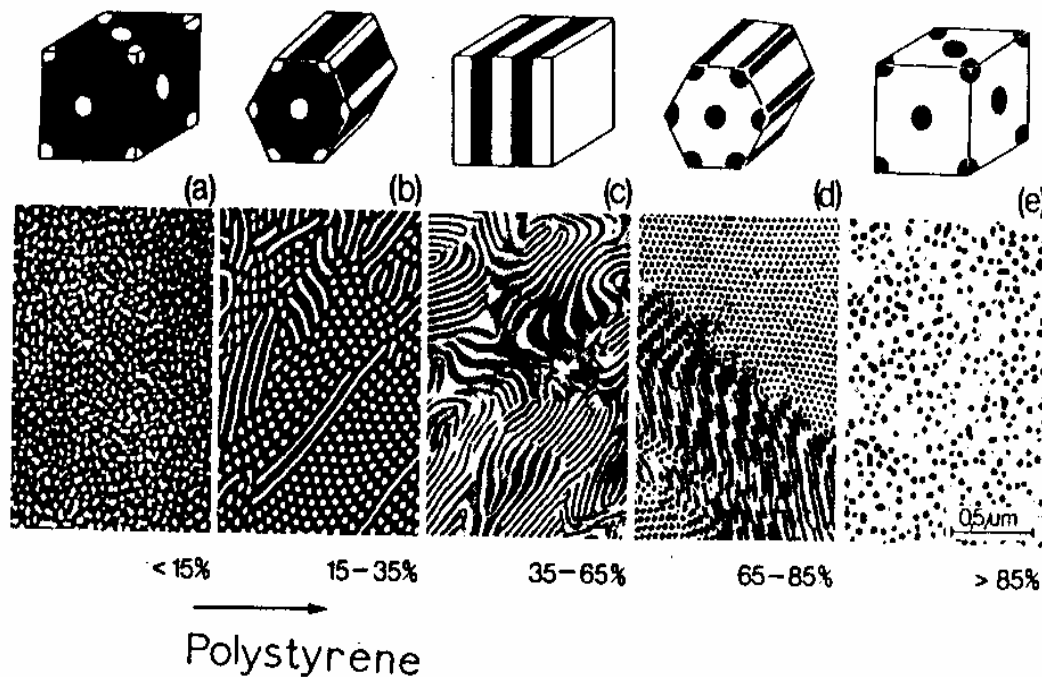
## 嵌段共聚物相分离的特点

(1) 每条高分子链由两种或两种以上化学组成不同、热力学上不相容的链段依次连接而成，由于链段之间的化学键连接限制，系统无法进行宏观相分离，而只能发生微观分相。



## ❖ 嵌段共聚物相分离的特点

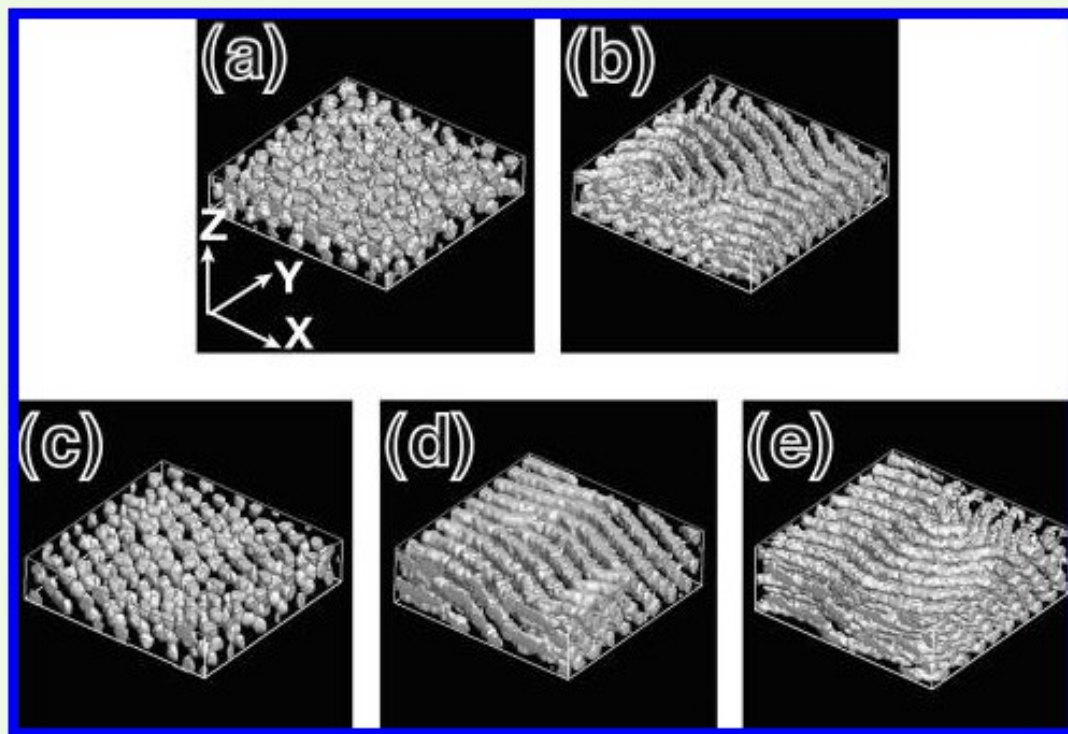
(2) 当微观相分离达到平衡时，微相区随系统组成的不同，可形成体心立方堆积的球状，六角形堆积的柱状，三维有序双连续双金刚石状和交替堆积的层状等各种长程有序排列。



**Poly (styrene-b-butadiene)**

## ❖ 嵌段共聚物相分离的特点

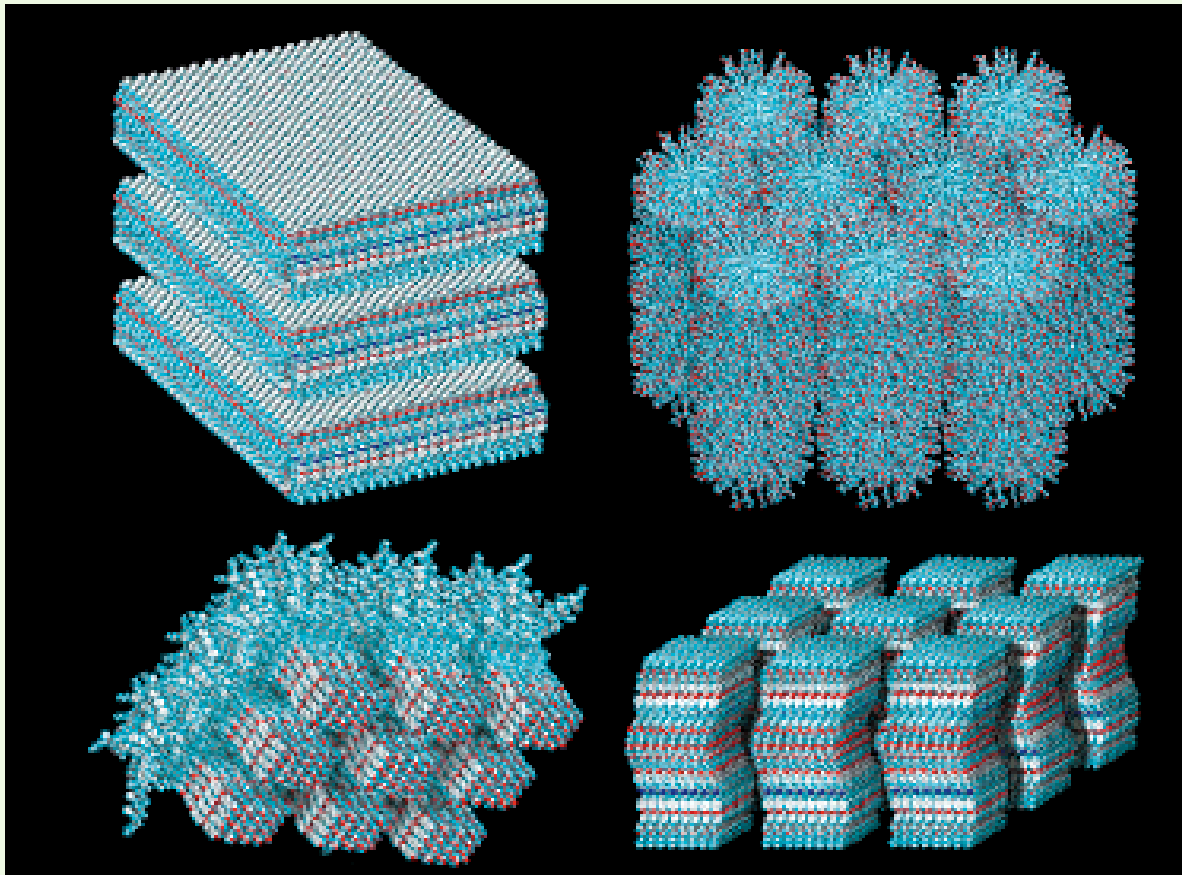
(3) 微相分离的平衡结构受系统松弛过程的影响很大，控制系统的演化条件可以得到形态和有序尺度不同的结构。



例如：控制嵌段共聚物的膜厚可得到不同的微相结构



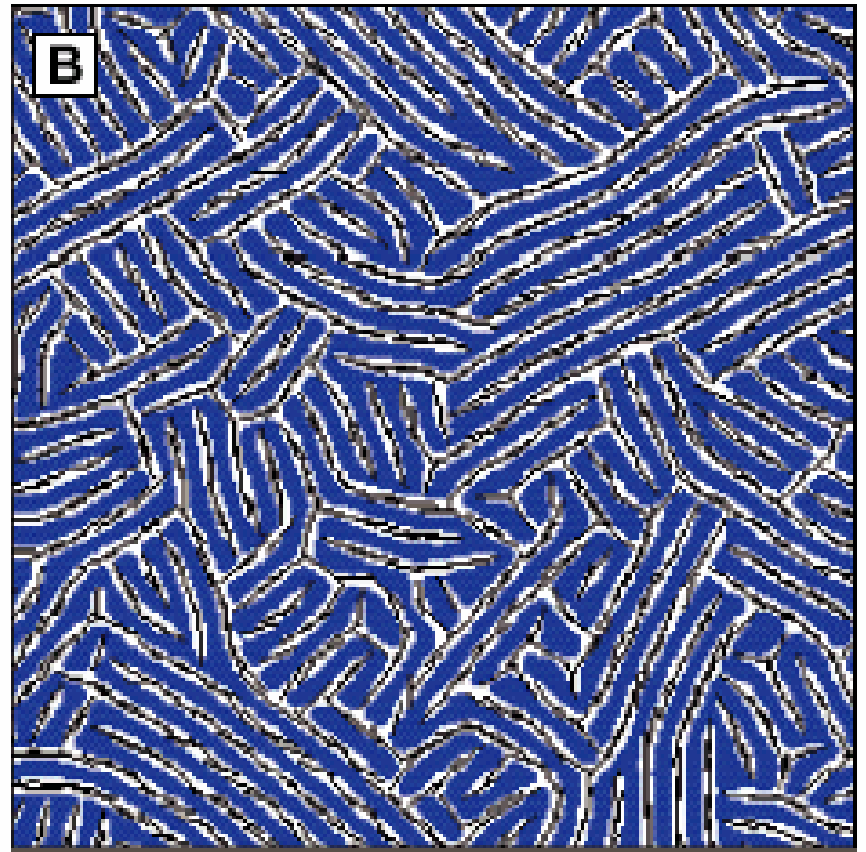
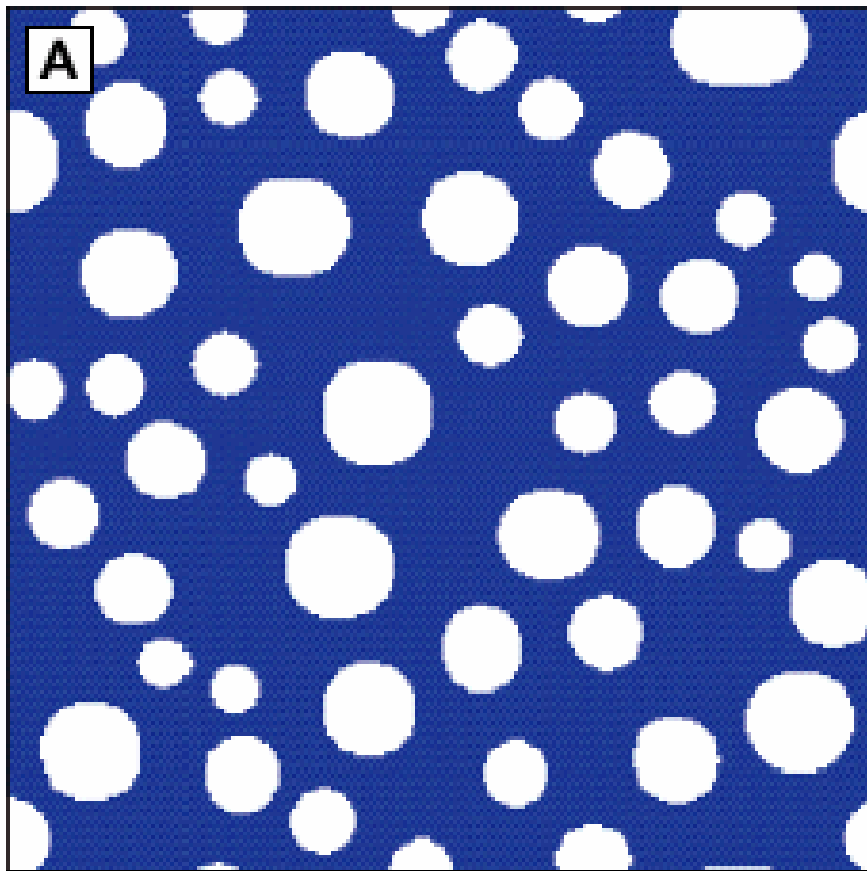
## ❖ 嵌段共聚物相分离的特点



三嵌段共聚高分子的自组装结构

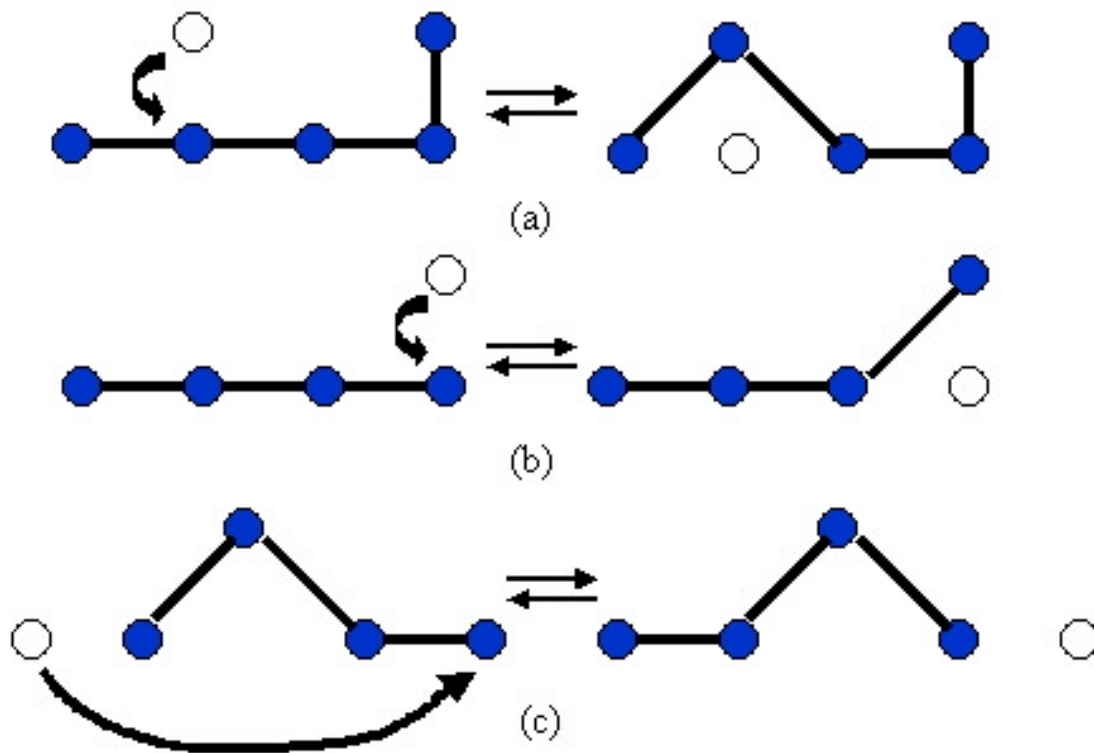
S.I. Stupp et al., Science, 276, 384 (1997)

## ❖ 嵌段共聚物微相分离的应用



**AB两嵌段共聚物和针状纳米颗粒复合物的自组装**  
G.W. Peng et al., Science, 288, 1802(2000)

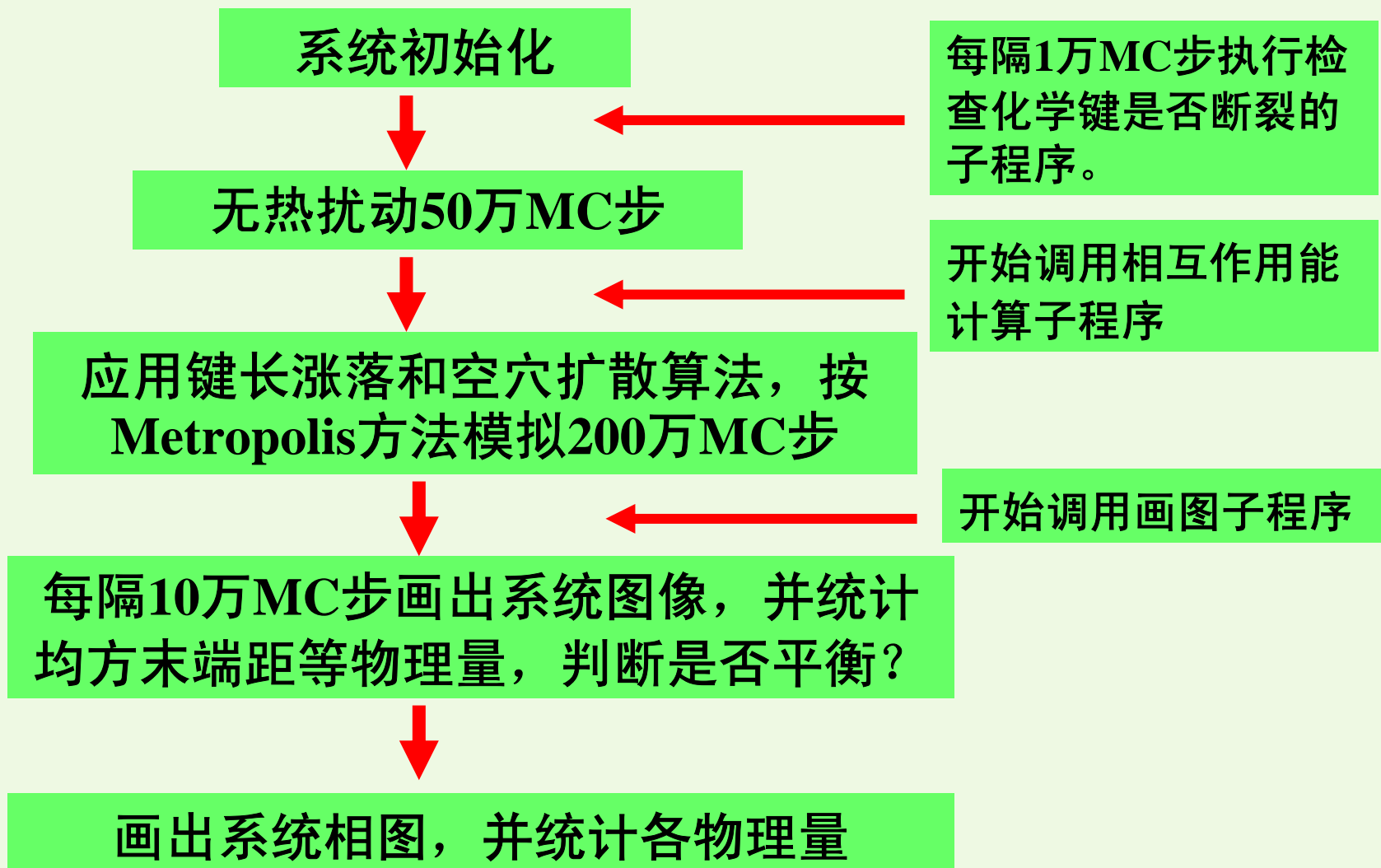
## ❖ Monte Carlo 模拟 (MC)



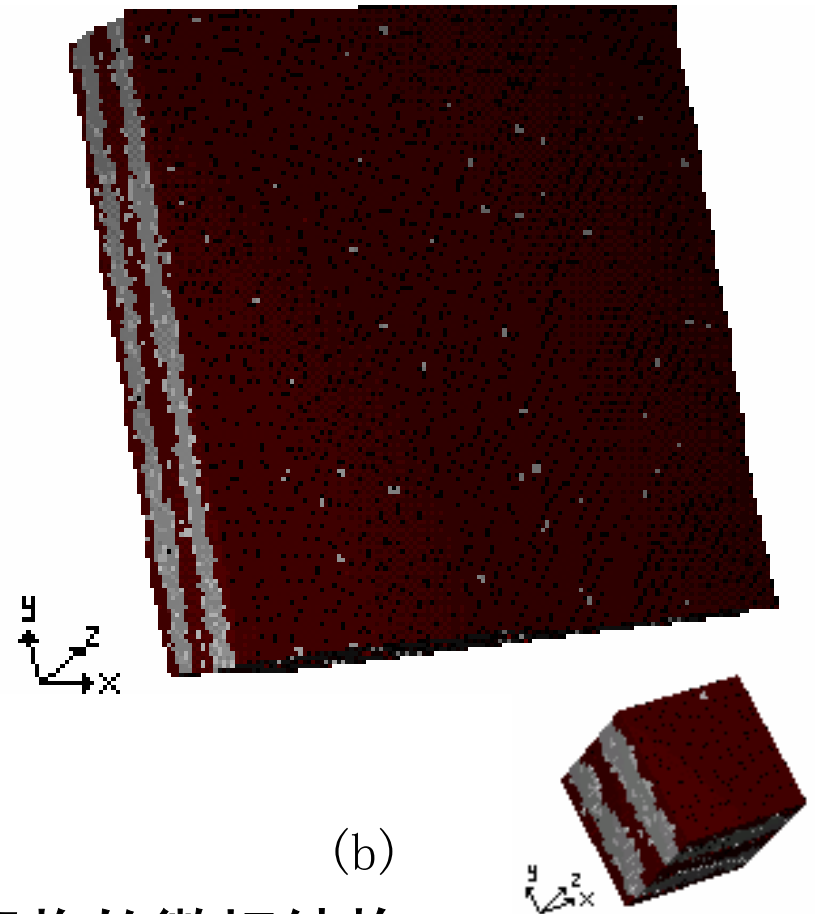
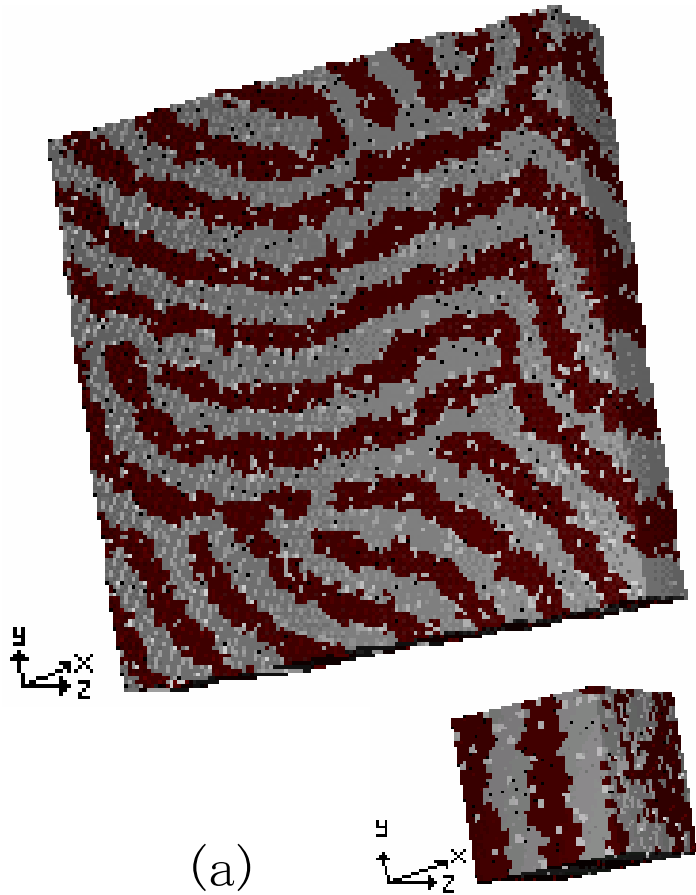
同时结合键长涨落和空穴扩散的MC算法

(a)(b) 单链节运动;      (c) 蛇行运动

# ❖ Monte Carlo 模拟 (MC)



# ❖ Monte Carlo 模拟 (MC)

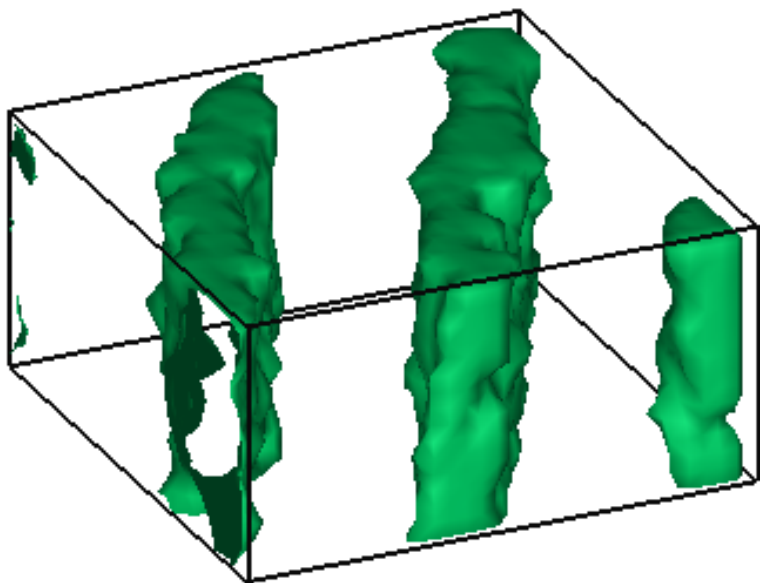


对称两嵌段共聚物的微相结构

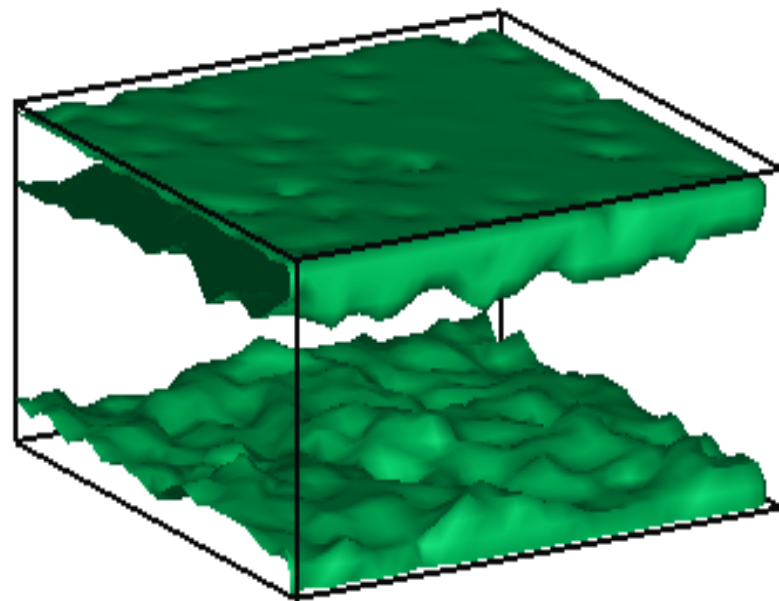
(a) 中性壁面

(b) 选择性壁面

# ❖ Monte Carlo 模拟 (MC)



(a)



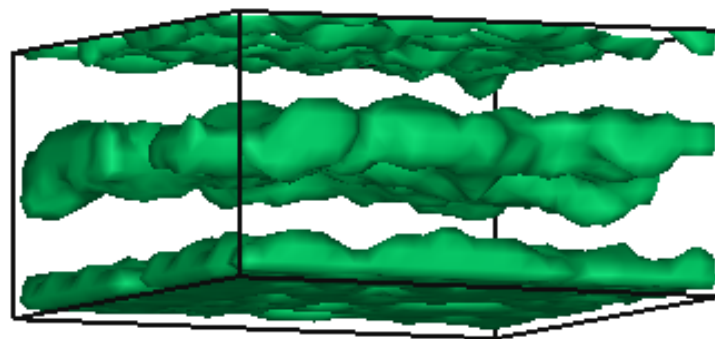
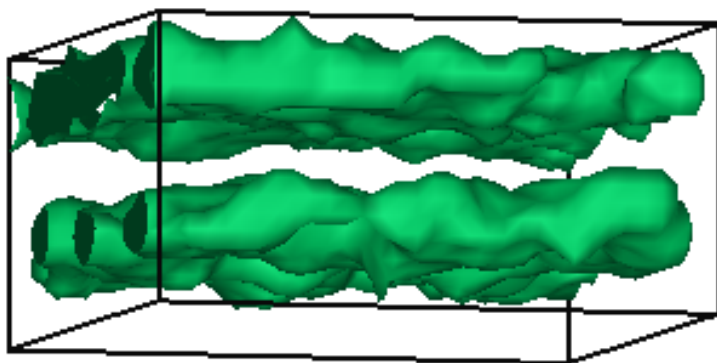
(b)

非对称两嵌段共聚物 $A_{10}B_5$ 的微相结构

$$E_{A-B}=0.3, E_{A-A}=E_{B-B}=0, E_{A-Cav}=E_{B-Cav}=0, Lx \times Ly \times Lz = 32 \times 32 \times 16$$

(a) 中性壁面      (b) 选择性壁面

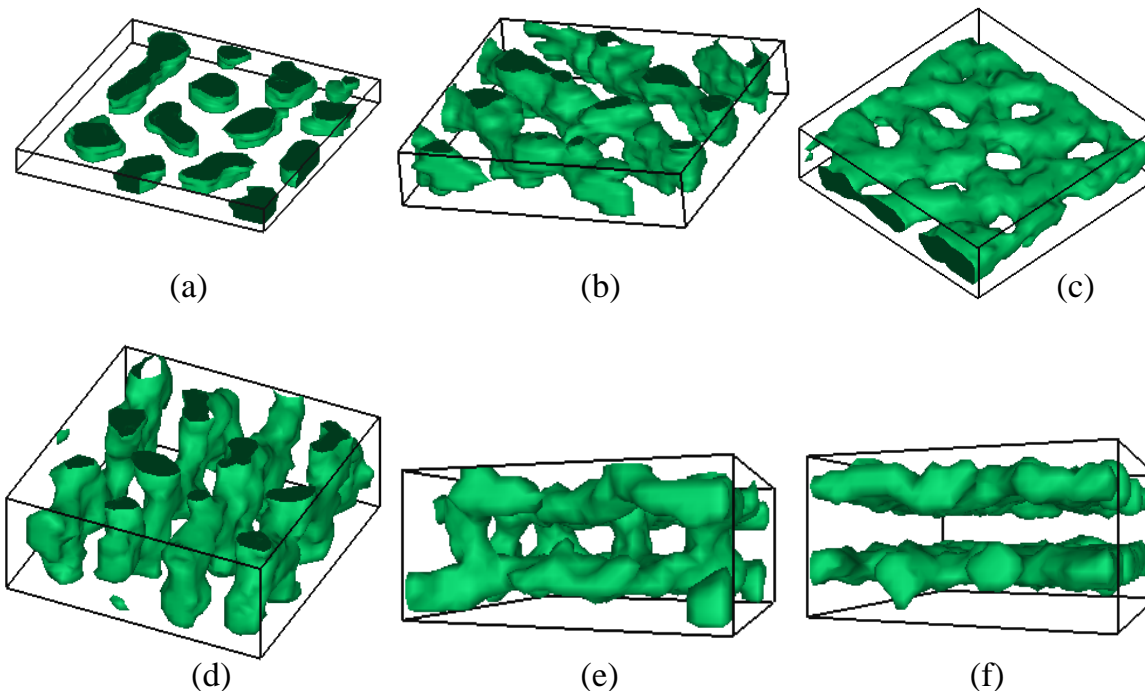
# ❖ Monte Carlo 模拟 (MC)



Isodensity profiles of A<sub>8</sub>B<sub>5</sub>A<sub>2</sub> film,  $f_p = 0.9375$ , only B is plotted  
 $E_{A-B} = 0.3$ ,  $E_{A-A} = E_{B-B} = 0$ ,  $E_{A-Cav} = E_{B-Cav} = 0$ ,  $Lx \times Ly \times Lz = 32 \times 32 \times 16$   
(a)  $E_{A-wall} = -1$       (b)  $E_{A-wall} = 1$

**Huang Y. M., Liu H. L., Hu Y., Macrom. Theory Simul., 15(2), 2006: 117-127**

# ❖ Monte Carlo 模拟 (MC)



Isodensity profiles of  $A_5B_5A_5$  melt film,  $f_p=0.9375$ , only B is plotted

$$E_{A-B}=0.3, E_{A-A}=E_{B-B}=0, E_{A-Cav}=E_{B-Cav}=0, E_{A-wall}=-1, L_x \times L_y \times L_z = 32 \times 32 \times L_z$$

(a)  $L_z=3$  (b)  $L_z=6$  (c)  $L_z=8$  (d)  $L_z=12$  (e)  $L_z=14$  (f)  $L_z=16$



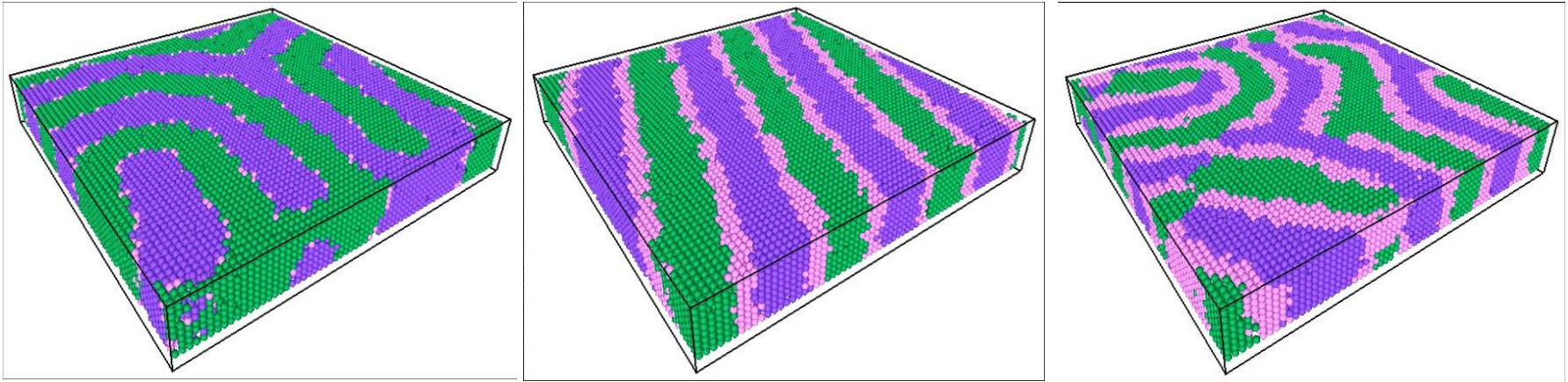
## ❖ Monte Carlo 模拟 (MC)

$$L_0 = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{n_x}{L_x}\right)^2 + \left(\frac{n_y}{L_y}\right)^2 + \left(\frac{n_z}{L_z}\right)^2}}$$

**当膜厚是周期性结构的特征尺寸 $L_0/2$ 的偶数倍，系统倾向于形成完美的平行层状相；**

**当膜厚是周期性结构的特征尺寸 $L_0/2$ 的奇数倍，系统倾向于形成完美的垂直层状相；**

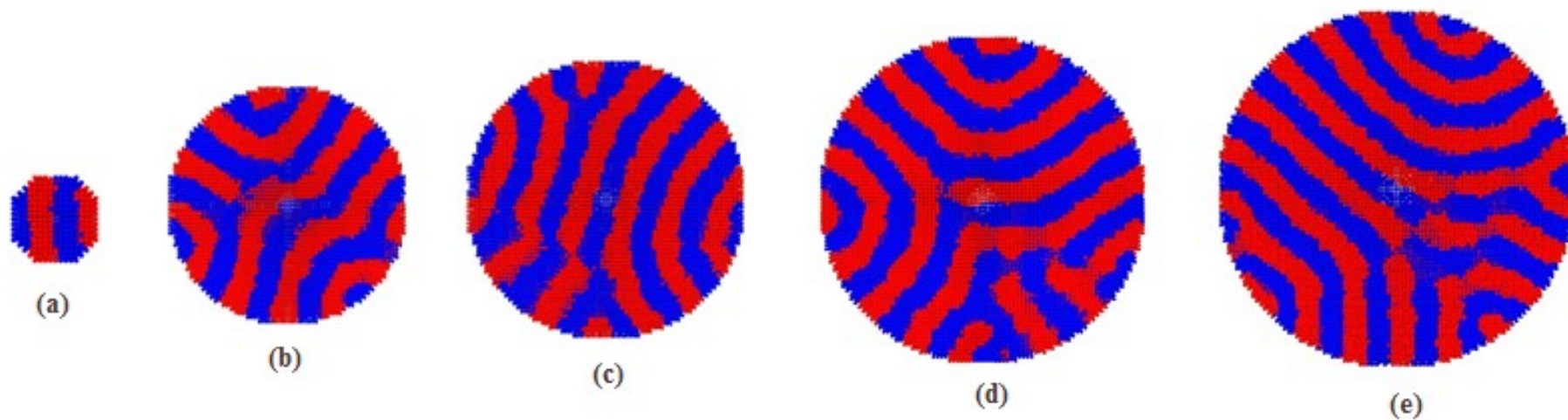
# ❖ Monte Carlo 模拟 (MC)



受限于硬壁的三嵌段共聚高分子 $A_nB_mC_n$ 薄膜的微相结构

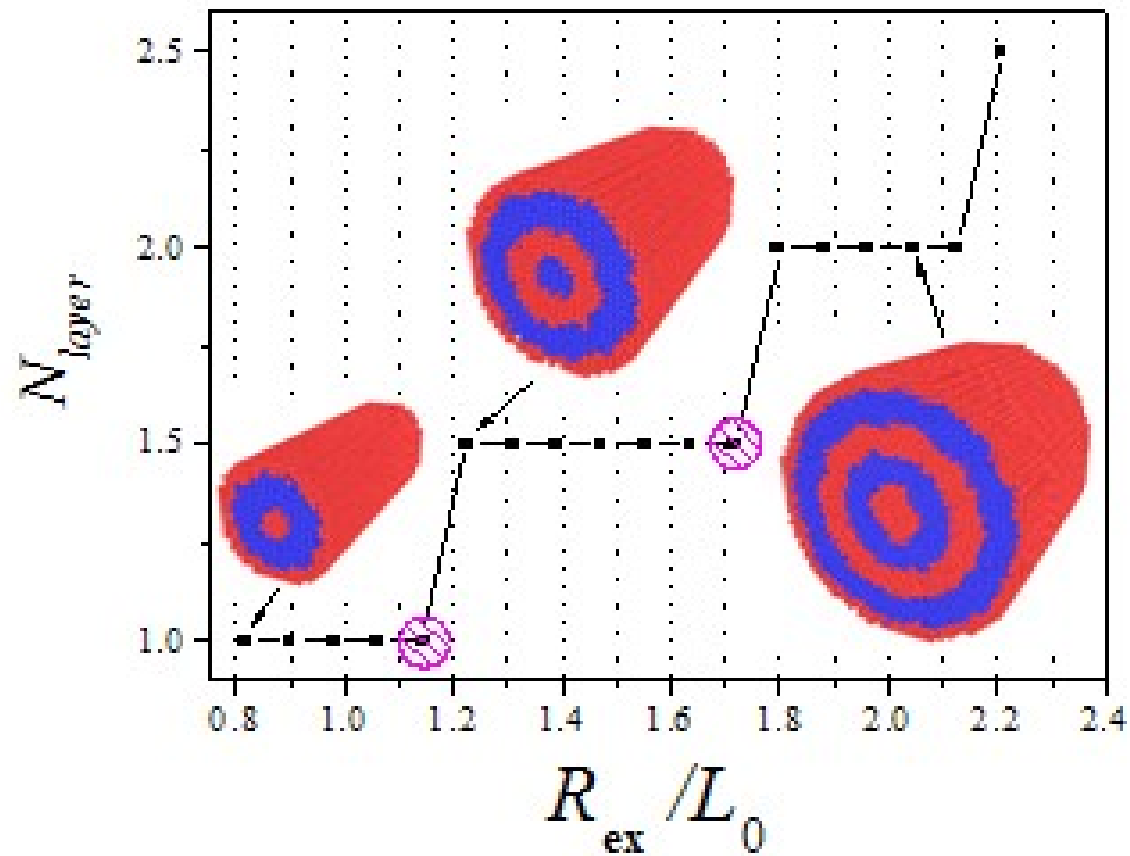
**Xiao X.Q., Huang Y. M., Liu H. L., Hu Y.,  
Molecular Simulation, 33(13), 2007, 1083–1091**

## ❖ Monte Carlo 模拟 (MC)

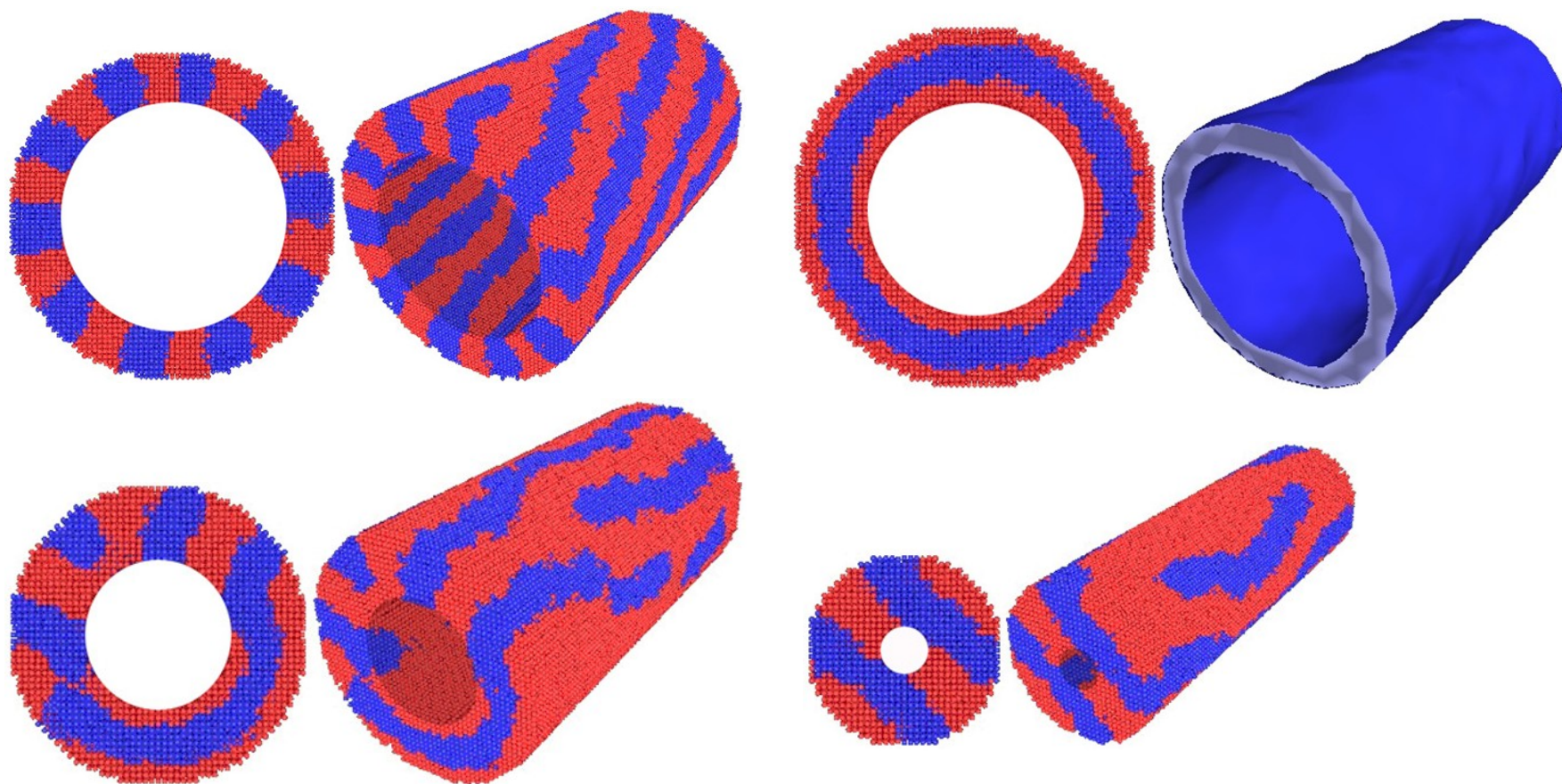


受限于纳米圆孔的嵌段共聚高分子 $A_9B_9$ 熔体的微相结构

# ❖ Monte Carlo 模拟 (MC)



## ❖ Monte Carlo 模拟 (MC)

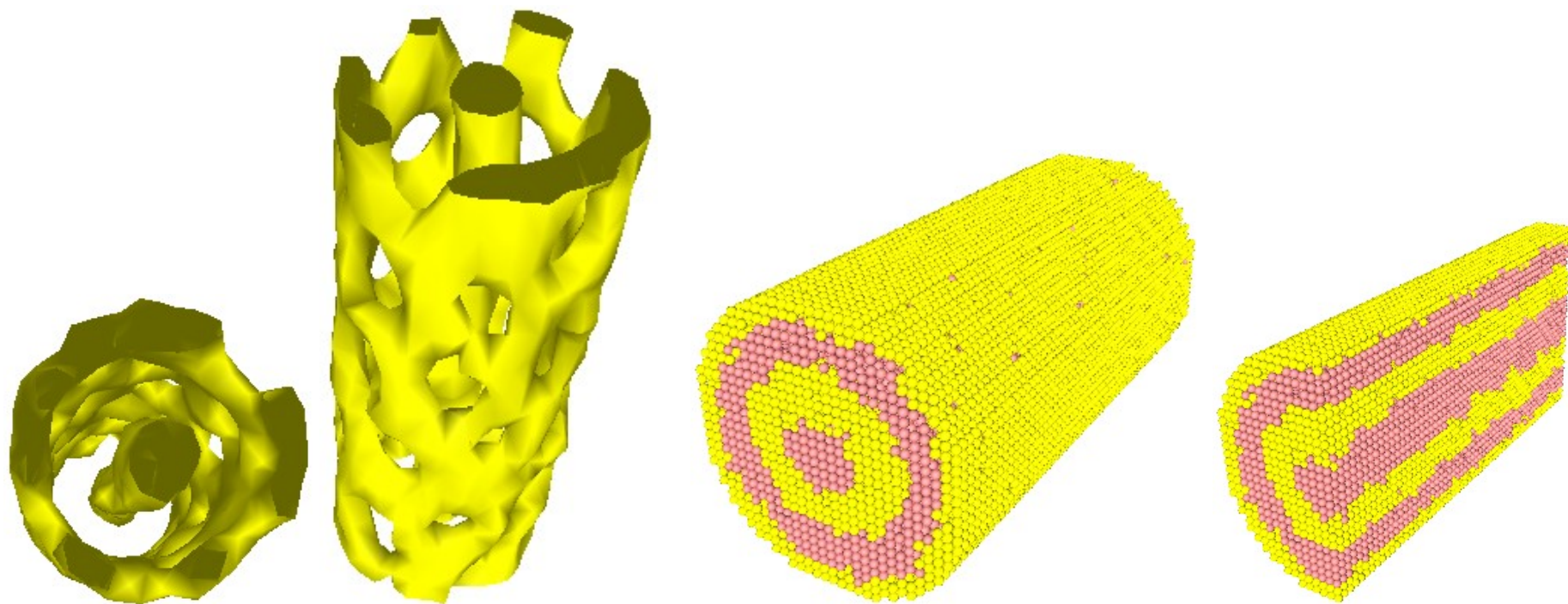


受限于纳米圆环的对称两嵌段共聚高分子 $A_9B_9$ 熔体的微相结构

Xiao X.Q., Huang Y. M., Liu H. L., Hu Y.,  
Macromol. Theory Simul. 2007, 16, 732–741



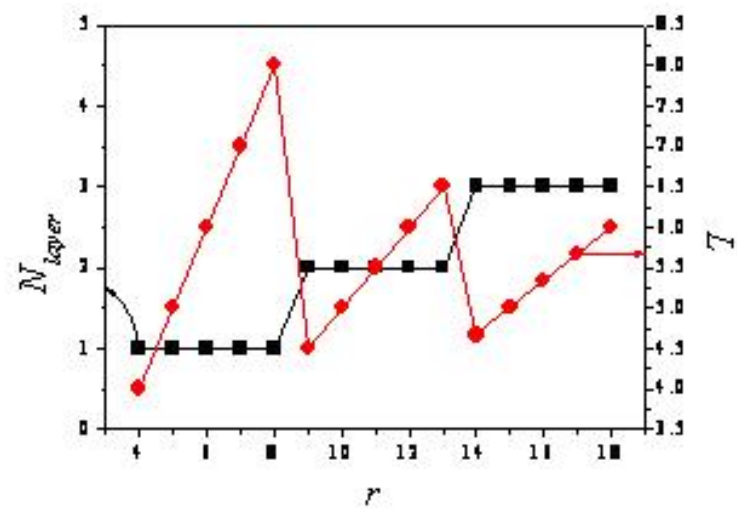
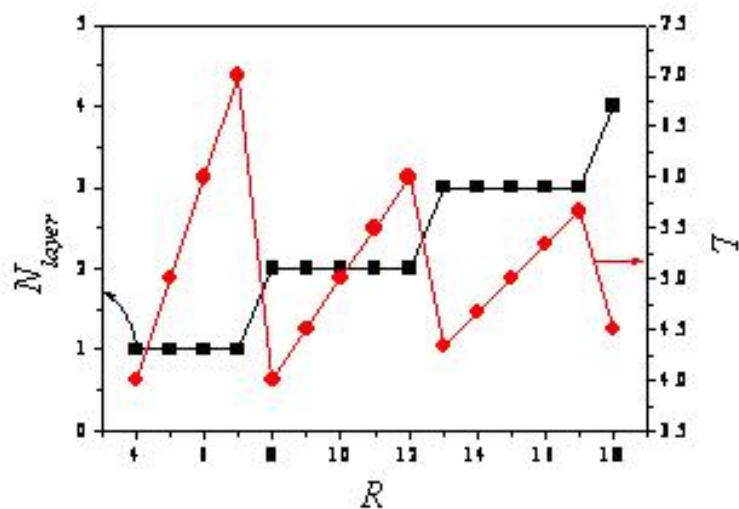
## ❖ Monte Carlo 模拟 (MC)



受限于纳米圆孔的嵌段共聚高分子 $A_4B_{10}A_4$ 熔体的微相结构

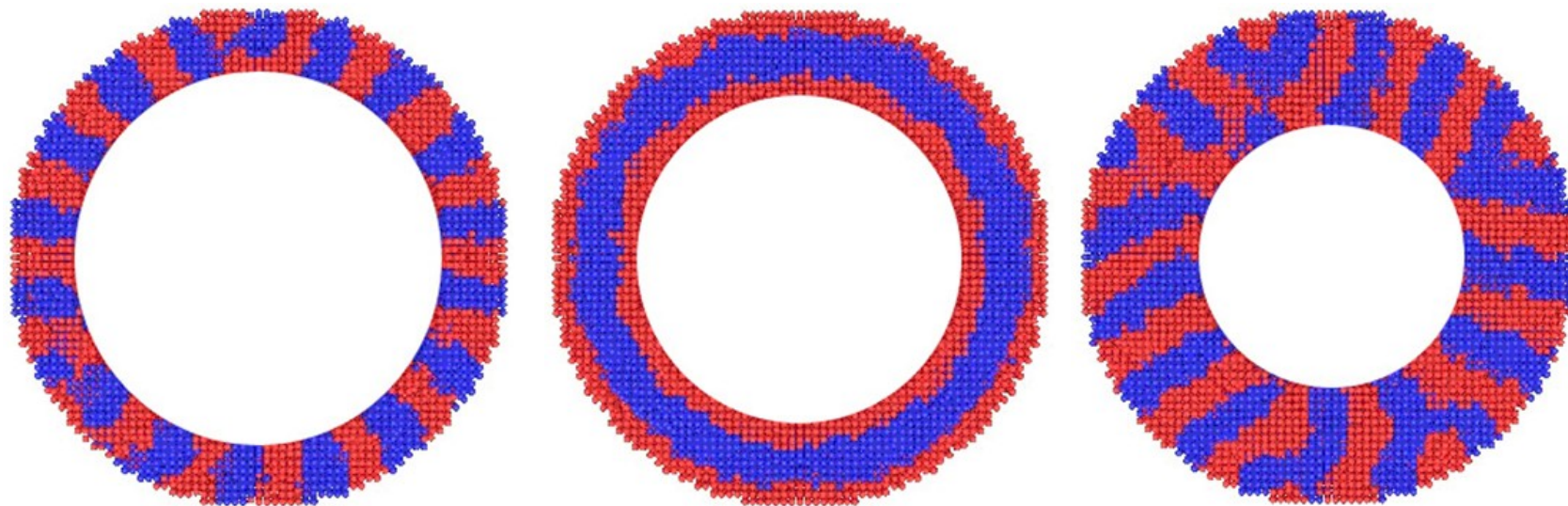
Xiao X.Q., Huang Y. M., Liu H. L., Hu Y.,  
Macrom. Theory Simul., 16, 2007: 166-177

# ❖ Monte Carlo 模拟 (MC)



$A_4B_{10}A_4$ 系统层数与层状相周期长度随圆柱半径的变化关系

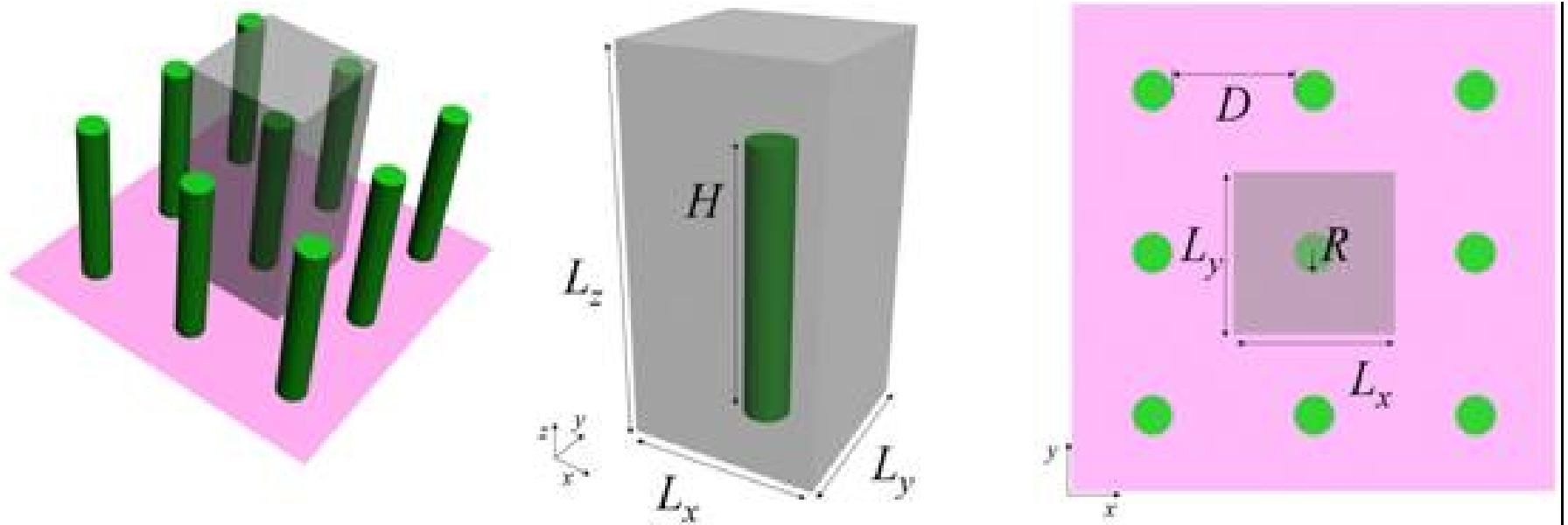
## ❖ Monte Carlo 模拟 (MC)



受限于纳米圆环的三嵌段共聚高分子 $A_4B_9A_5$ 熔体的微相结构

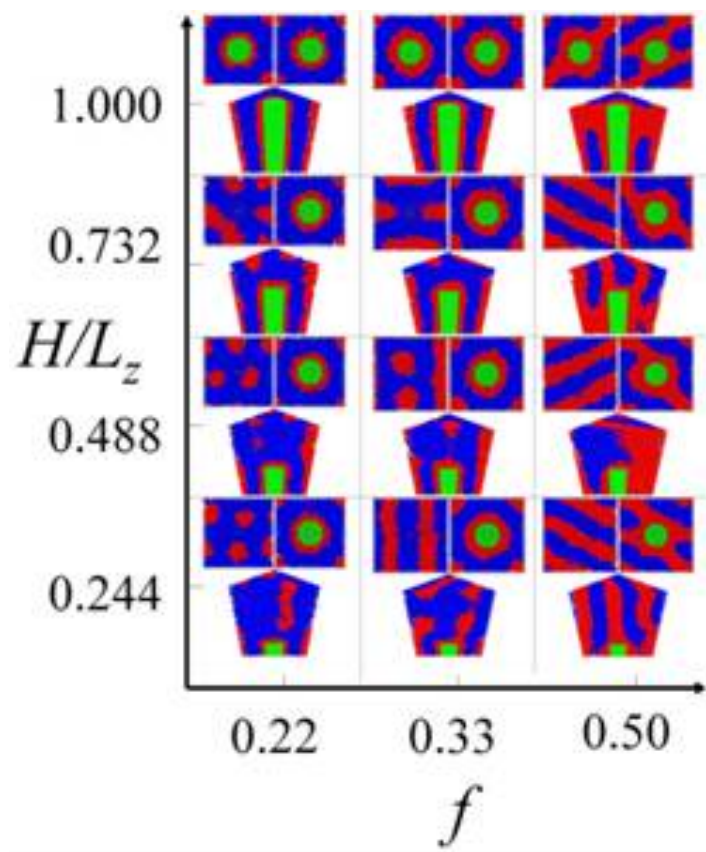
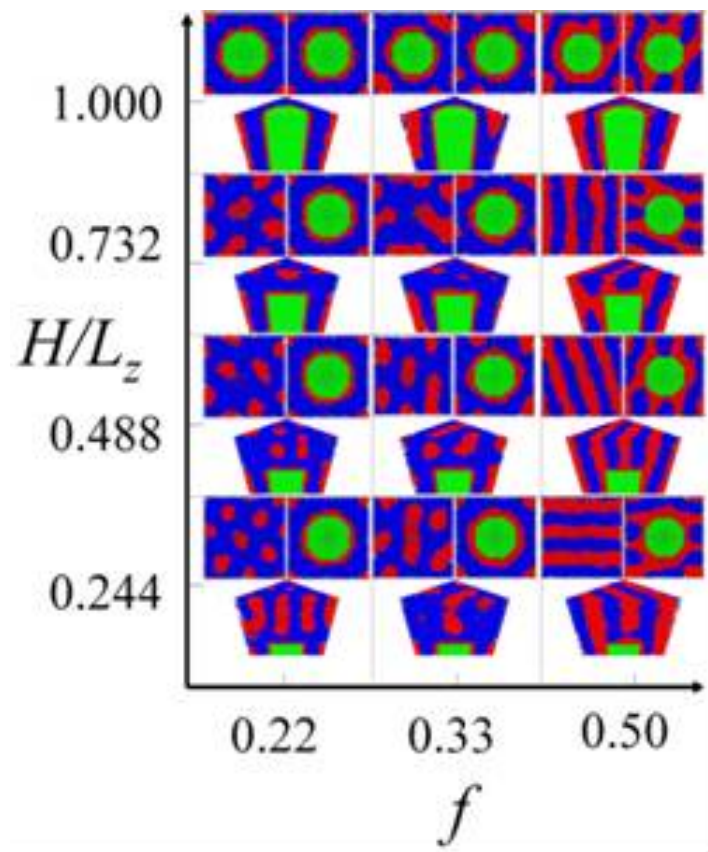


# ❖ Monte Carlo 模拟 (MC)



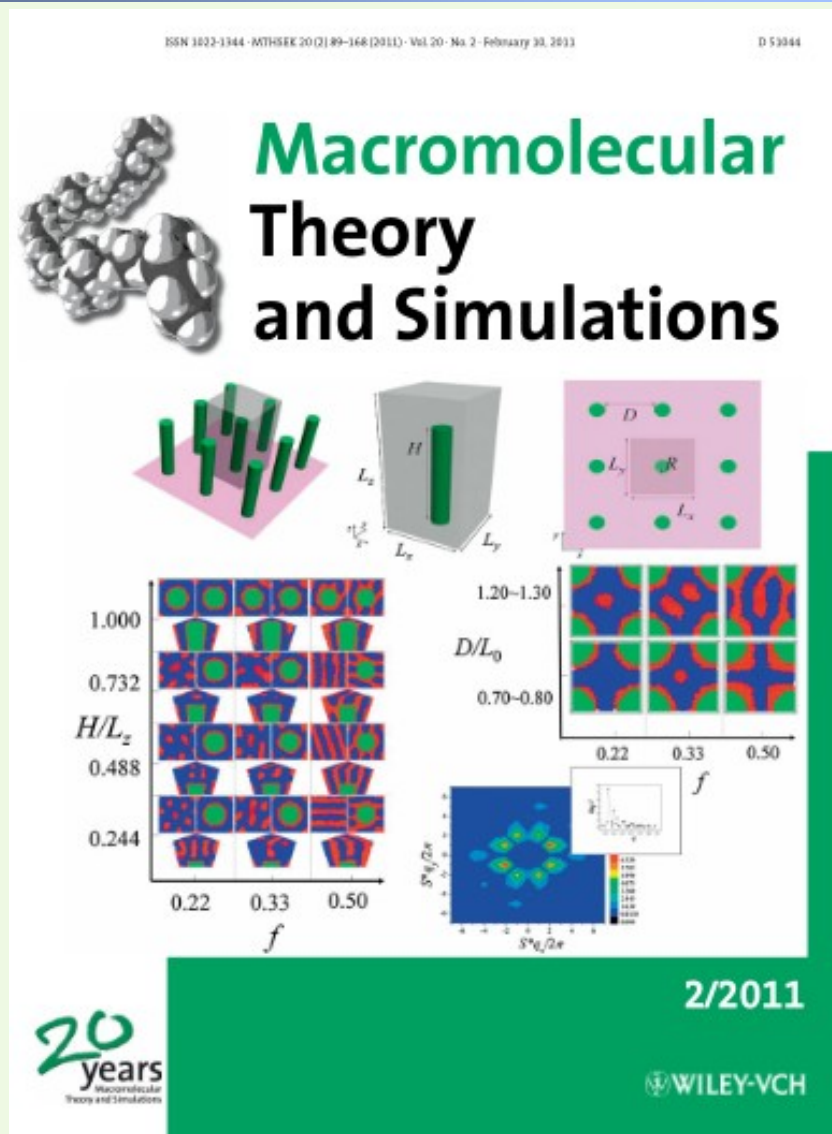
嫁接于平板壁面的纳米棒阵列示意图

## ❖ Monte Carlo 模拟 (MC)



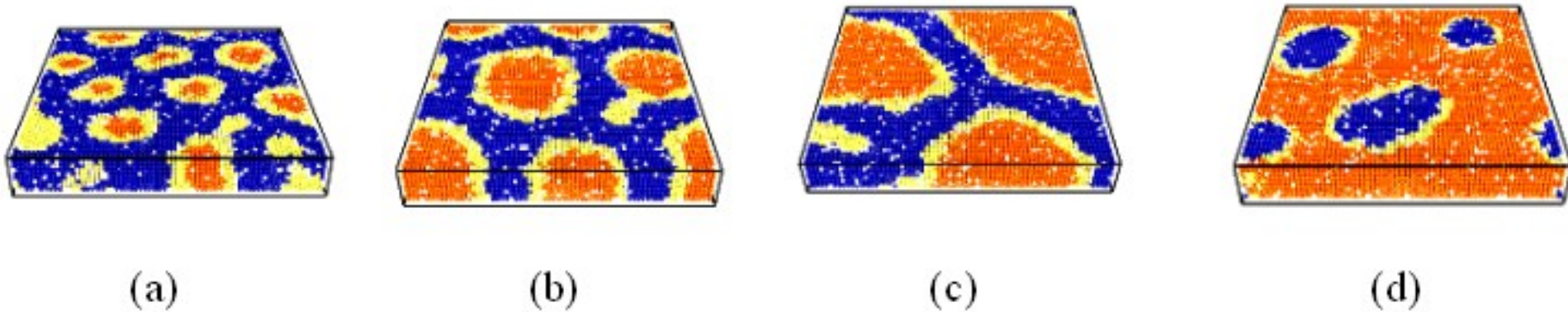
纳米棒阵列诱导嵌段共聚物的微观分相

# ❖ Monte Carlo 模拟 (MC)



上述工作已经作为封面  
文章发表在2011年第2期的  
*Macromolecular Theory  
and Simulations*

# ❖ Monte Carlo 模拟 (MC)



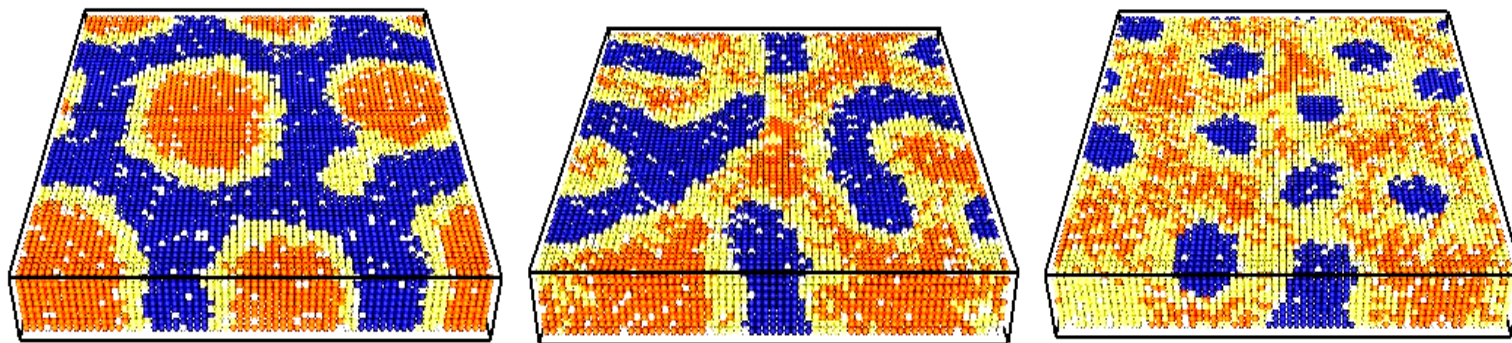
**Morphologies of  $A_6B_{14}/A_{10}$  polymer mixture films,  
the film thickness,  $l = 10$**

**(a)  $\phi_A = 0.1$     (b)  $\phi_A = 0.3$     (c)  $\phi_A = 0.5$     (d)  $\phi_A = 0.7$**

**(a) (b)的这种结构为制备多孔分离膜提供了一种方便的途径,  
模拟结果与实验观察结果相当吻合。**

**Huang Y. M., Liu H. L., Hu Y., Macrom. Theory Simul., 15(4), 2006: 321-330**

# ❖ Monte Carlo 模拟 (MC)



(a)

(b)

(c)

Morphologies of AB/A polymer mixture film  $\varphi_A=0.3$

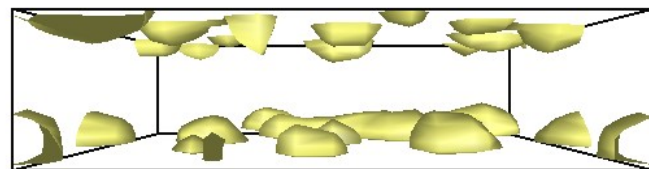
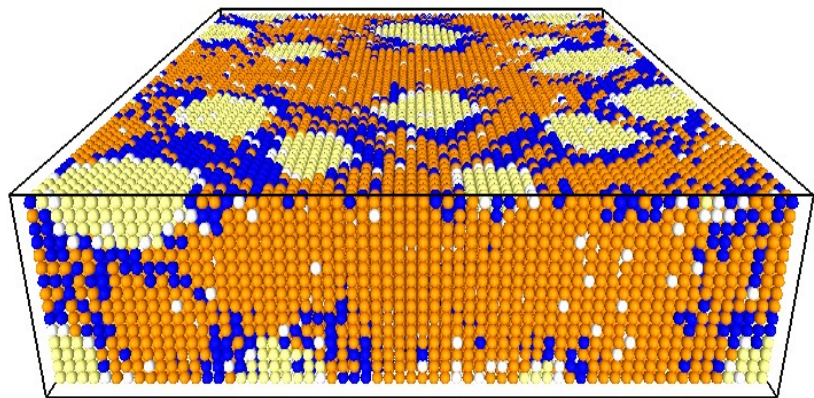
(a)  $A_6B_{14}/A_{10}$  (b)  $A_{10}B_{10}/A_{10}$  (c)  $A_{14}B_6/A_{10}$

当A均聚物的分子量小于对应嵌段的分子量时，系统不发生宏观相分离。MC模拟结果与实验观察相当吻合。



## ❖ Monte Carlo 模拟 (MC)

对ABA/A或ABA/B共混物体系，其微观分相规律与AB/A体系类似。



$A_5B_{20}A_5/B_{15}$  高分子共混物的微相形态

随着均聚物含量的增加，系统宏观相分离逐渐起主导作用，对ABA/B体系，A嵌段形成贴近壁面的规整半球状相

Huang Y. M., Han X., Liu H. L., Hu Y.,  
Macrom. Theory Simul., 16(1), 2007: 93-100