

蒙特卡洛算法研究统计物理学问题

彭桓武班 薄子豪 2015301020135

摘要: 蒙特卡洛算法是一种以概率论和统计理论作为它基础的数值计算方法,因而显然在同样以概率论和统计理论为基础的统计物理学中有着很好的应用。本文①以顺磁性物体为例,用蒙特卡洛方法模拟了不同温度下物质的磁化强度和热容,并与居里定律作了比较。②用分子场近似的方法尝试处理了铁磁性物体

关键词: 蒙特卡洛算法 顺磁性 铁磁性 磁化强度 热容

0 引言

随着计算机技术的不断发展,计算机计算能力的不断提升和计算机使用的广泛普及,计算物理学在科学研究中越来越占据着举足轻重的位置。它大大增强了人们从事科学研究的能力,促进了各个学科之间的交叉渗透,使物理学得以蓬勃的发展。可以说现如今计算物理早已与实验物理和理论物理形成三足鼎立之势,甚至可以说它已成为现代物理大厦的栋梁。它为理论物理研究开辟了一个新的途径,也对实验物理研究的发展起了巨大的推动作用。

蒙特卡洛方法是一种以概率论和统计理论作为它基础的数值计算方法,它随着计算机技术的发展被广泛应用。既然以概率统计理论作为它的理论基础,顾名思义,它所解决的就必然不是那些具有严格运动形式的时间依赖过程,而是那些运动随机变化的且运动方式依赖于一系列在模拟中产生的随机数的过程。对于同样一个初始状态,产生的随机数序列不同,我们所得到的结果就不会完全相同,但是这些模拟结果会在一定的统计误差里波动。在统计力学中,我们估计一个模型特定的性质,就需要尝试着在相空间中进行抽样。显而易见,由于蒙特卡洛是一个随机过程,我们在相空间中移动的路径一定是与模型随时间依赖关系的演化路径不同的。但是在平衡态统计力学中,像具有相互作用的多粒子体系这样的模型,我们的任务只是去计算热力学量的平均值。而蒙特卡洛方法就可以在考虑合理的统计涨落的情况下得到这些模型的相关性质。所以说,蒙特卡洛的应用范围非常广泛,很多那些可以用离散化方法近似的模型,蒙特卡洛方法都不失为一种很有效的模拟方法。

1 顺磁性物质的磁性

1.1 理论推导

原子或分子中电子的轨道角动量和内禀角动量(自旋)耦合而成的总角动量如果不等于零,那么原子或分子将具有永久磁偶极矩(忽略原子核的影响)。原子或分子的永久磁矩称为固有磁矩,它与总角动量的关系为:

$$\mu = -g \cdot \frac{e}{2m} J \cdots \cdots (1)$$

式中 e 是电子电荷, m 是电子质量, g 是朗德因子。对于一定的原子, g 是一个确定的常数。原子或分子的磁矩在没有磁场的情况下作无规则取向,因而宏观上不表现任何磁性。在磁场中,这些磁矩倾向于沿磁场方向规则取向,物质表现出顺磁性(由于楞次定律,原子或分子还会产生感应磁偶极矩而具有反磁性,在本模型中我们不考虑这种效应)。原子或分子磁化的宏观效应可以用磁化强度 M 表

示，即单位体积的磁矩。

在外磁场中，原子磁矩的势能为：

$$\varepsilon = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -g \cdot \frac{e}{2m} \mathbf{J} \cdot \mathbf{B} = g \frac{e\hbar}{2m} m_J B \dots\dots (2)$$

式中 m_J 是磁量子数，根据量子力学我们知道它只能取 $-J, -J+1, \dots\dots, J-1, J$ 共 $2J+1$ 个值。本模型中我们考虑最比简单的情况稍微复杂一点的——即 $J = 1, m_J$ 只能取 $0, \pm 1$ 的情况。

顺磁物质服从玻尔兹曼分布：

$$n_l = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \dots\dots (3)$$

对可能的三个能级求和，有：

$$n = n_- + n_+ + n_0 \dots\dots (4)$$

根据概率的归一化原理，每种态所占比例之和为1，所以，平衡态下自旋与磁场方向反向的态的概率应为：

$$\frac{n_-}{n} = \frac{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_-}}{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_-} + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_0} + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_+}} = \frac{\frac{ge\hbar}{2mkT} m_J B}{e^{\frac{ge\hbar}{2mkT} m_J B} + 1 + e^{-\frac{ge\hbar}{2mkT} m_J B}} \dots\dots (5)$$

由于 $\frac{ge\hbar}{2mk} m_J$ （上式中 B/T 部分的系数）为常数，故为了简化计算我们可以将它取为1，即我们的目标是着重于定性分析外磁场 B 与温度 T 对分布函数以及磁性的影响的方式而不是定量计算。而且这样的简化并没有影响三种态的相对比例，因而是一种可以被接受的简化。

故在程序中取三种态的分布为：

$$\frac{n_-}{n} = \frac{e^{B/T}}{e^{B/T} + 1 + e^{-B/T}} \dots\dots (6a)$$

$$\frac{n_0}{n} = \frac{1}{e^{B/T} + 1 + e^{-B/T}} \dots\dots (6b)$$

$$\frac{n_+}{n} = \frac{e^{-B/T}}{e^{B/T} + 1 + e^{-B/T}} \dots\dots (6c)$$

n 为单位体积的原子或分子总数。于是 n 个原子或分子在磁场方向上的平均磁偶极矩即磁化强度 M 应为：

$$M = \sum_{m_J=-J}^J g\mu_B m_J e^{-\alpha - \beta g\mu_B m_J B} \dots\dots (7)$$

其中 $g\mu_B m_J$ 为每个原子或分子在外磁场方向可能的取值，求和的其余部分是分布函数。故实际上只有 m_J 一个变量。为简便起见我们还是将系数化简为一个简单的常数，程序中我取了 $g\mu_B = 1$ 。

上述推导虽然复杂，但是实际上对我们真正有帮助的是知道了三种态的分布，以及分布函数或磁化强度与外磁场 B 或者磁量子数 m_J 的线性关系。有了线性关系，

我们就不妨将系数全部取为我们喜欢的值，这在物理上并不严谨，但是我们关心的只是他们之间的定性关系，而改变它们前面的系数并不会产生影响。

1.2 程序拟合

1.2.1 用蒙特卡洛方法模拟

```
5 def flip():
6     pu=np.exp(-B/T)/(np.exp(B/T)+1+np.exp(-B/T))
7     p0=1/(np.exp(B/T)+1+np.exp(-B/T))
8     for i in range(N):
9         r=ra.uniform(0,1)
10        if 0<=r<pu:
11            state[i]=1
12        elif pu<=r<pu+p0:
13            state[i]=0
14        else:
15            state[i]=-1
```

我们所用到的蒙特卡洛算法就在这里，由前面理论可知粒子处于磁矩方向与外磁场方向相同的概率（ p_u ）和取0的概率（ p_0 ）。然后用计算机产生随机数。由于 p_u 、 p_u+p_0 把区间（0, 1）分成了三份，故随机数所在的区间就可以代表相应的三种态。

1.2.2 声明必要的参数和变量

```
17 global state,B,T,N
18 N=50000
19 state=[]
20 for i in range(N):
21     state.append(-1)
22 T=0.1
23 dT=0.05
24 B=0.3
25 T0=[]
26 M=[]
27 Cm=[]
28 Ea=-N*B
```

如图所示，最初我们先声明一些必要的参数和变量。其中`state`列表表示物体所处的态，`Ea`是求导时需要的初始温度下体系的磁矩势能。因为当 $T \rightarrow 0$ 时， $n_- \rightarrow 1$ ， $n_+, n_0 \rightarrow 0$ ，可以认为当温度极低时原子或分子的磁矩取向均和磁场方向相反，故如此规定初始的`Ea`和`state`。实际上规定这一个点的值对整体 $M \sim T$ 曲线没有影响，但是会对热容的计算有帮助。

1.2.3 主循环

```

29 for i in range(300):
30     E=0
31     B0=0
32     T0.append(T)
33     flip()
34     for i in range(N):
35         B0=B0+state[i]
36     M.append(B0)
37     for i in range(N):
38         E=E+state[i]*B
39     Eb=E
40     C_increase=np.abs((Eb-Ea)/dT)
41     Cm.append(C_increase)
42     Ea=Eb
43     T=T+dT
44
45 plt.figure
46 plt.plot(T0,M,label="B=0.3")
47 plt.xlabel("T")
48 plt.ylabel("magnetic polarization")
49 plt.title("magnetic polarization versus Temperature")
50 plt.legend()
51 plt.show()
52
53 plt.figure
54 plt.plot(T0,Cm,label="B=0.3",color='orange')
55 plt.xlabel("T")
56 plt.ylabel("heat capacity")
57 plt.title("heat capacity versus Temperature")
58 plt.legend()
59 plt.show()

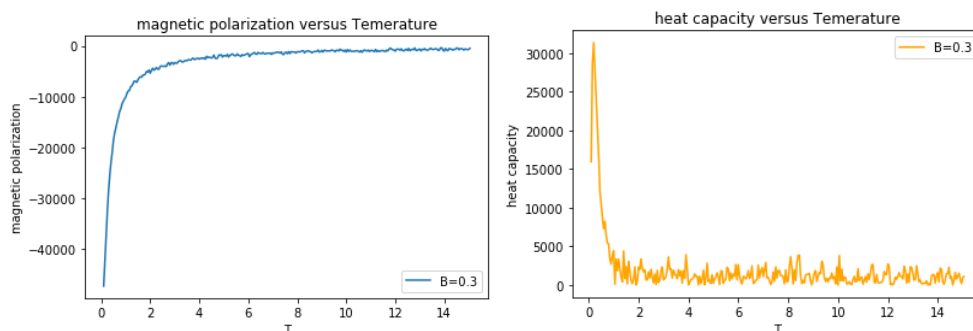
```

对每个温度执行一次粒子磁矩取向的随机模拟，然后记录相应的T、M做出M~T图。由于dT很小，可以认为曲线是近似连续的，所以用相邻两次的 $\frac{\Delta E}{dT}$ 来近似代表热容。

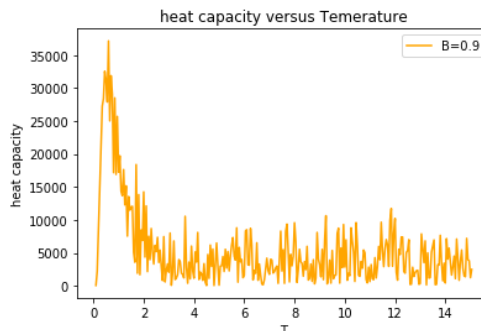
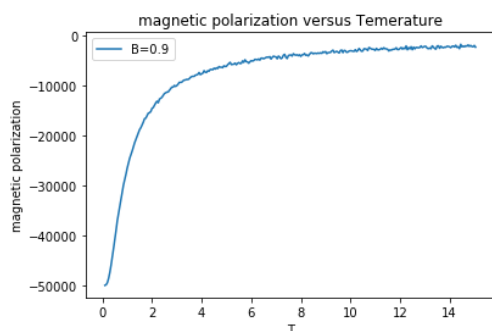
1.3 结果和结论

用蓝色曲线代表磁化强度随温度的变化曲线，黄色曲线代表磁矩对的热容贡献随温度的变化曲线，如图：

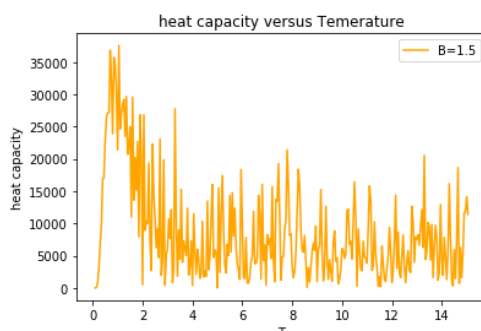
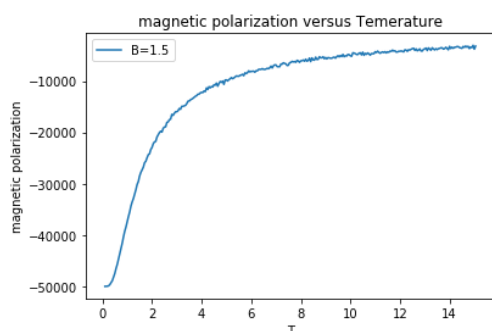
(1) B=0.3



(2) B=0.9



(3) $B=1.5$

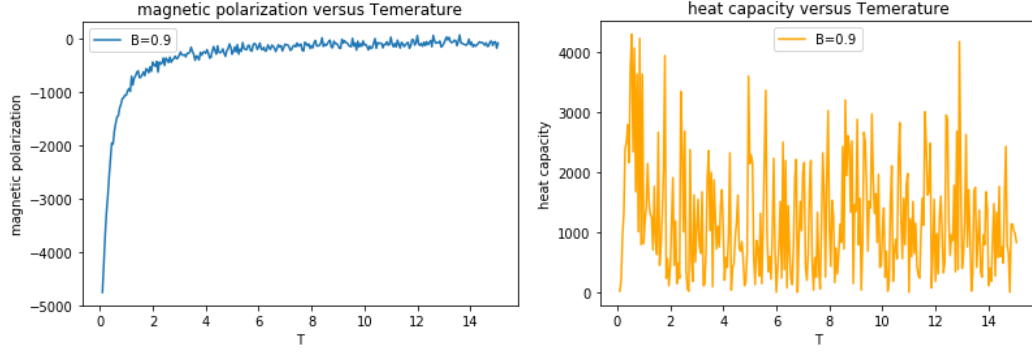


可见磁化强度与温度近似成反比，与外磁场近似成正比。这与我们熟知的居里定律相符。但是当 T 减小， B 增大时我们发现上述关系也不是一直满足。仔细观察可以发现无论外磁场取多大，在 $T \rightarrow 0$ 时 M 总是趋于我们开始时规定的初始值，当 B 越来越大时我们甚至发现在 $T=0$ 附近曲线实际上有一段较为平坦的区域。这当然不是偶然的。居里定律只是高温弱磁场条件下得到的近似解，在低温强场下， M 必然会收敛到 $N g \mu_B$ ，即所有粒子磁矩取向一致的情况。

而热容的变化是先急剧上升，然后下降，最后趋于常数。这也是我们所期望的结论。由于热力学第三定律，绝对零度不能达到，所以一切物质在接近绝对零度时热容逐渐收敛到0。而在高温区，热容可以近似视为常数也是我们在处理热力学问题中所经常采用的近似。

(4) 涨落

由于物理过程的随机性（蒙特卡洛方法同样很巧妙地模拟了这一点），热容和磁化强度的值实际上有一个涨落。由于磁矩势能 E 与外磁场 B 成正比，故涨落与 B^2 成正比，如上图当 $B=1.5$ 时，涨落已经非常大。另外，易知热容和磁化强度的涨落与 $\frac{1}{\sqrt{N}}$ 成正比。上述三组图均为 $N=50000$ 时的情况，现取 $B=0.9$ ，将 N 缩小十倍可得：



显然此时的涨落明显远大于 $N=50000$ 的情况。

2 铁磁性物质

2.1 分子场近似

之前对顺磁性物质的讨论，假定粒子间的相互作用都很弱，以致可以视为由近独立子系组成。不过实际上有些系统粒子间的相互作用相当强，比如研究物质的铁磁性时就是如此。这种问题一般不能严格处理，大多要采取各种近似，这里我们采用分子场近似的方法来模拟铁磁性物质的磁性。分子场近似方法认为，有相互作用系统中的粒子受到其他粒子的作用力，可以近似用一个平均力场来表示。这个平均力场就叫分子场。在这一近似下，系统哈密顿量中的相互作用项约化为每个粒子在平均场中所附加的能量项。所以原本是相互作用的问题又转化成了无相互作用的问题。

与顺磁物质不同，铁磁体内原子磁矩之间存在很强的相互作用。这种强相互作用来自原子自旋间的耦合，可以写成： $-\sum_{i \neq j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \cdots \cdots$ (8)

式中 \mathbf{S}_i , \mathbf{S}_j 是第 i 、 j 个原子的自旋； J_{ij} 是交换参量（将自旋算符本征值中的 \hbar 归并如其中）。在上述相互作用的哈密顿量中，原子 i 与其邻近原子的相互作用为： $-2J_e \mathbf{S}_i \cdot \sum_{j=1}^Z \mathbf{S}_j \cdots \cdots$ (9)

这里只考虑了最近邻 i 的原子， Z 是最近邻原子数，它们之间的交换参量 J_{ij} 假设都相等，记为 J_e 。上式对应一个有效磁场： $2J_e \sum_{j=1}^Z \mathbf{S}_j = g\mu_B \mathbf{B}_e \cdots \cdots$ (10)

这是一个涨落场，它可以近似用一个平均场代替：

$$\mathbf{B}_e = \frac{2J_e}{g\mu_B} \sum_{j=1}^Z \langle \mathbf{S}_j \rangle = \frac{2J_e Z}{g\mu_B} \langle \mathbf{S}_j \rangle \cdots \cdots (11)$$

注意到 $g\mu_B \langle \mathbf{S}_j \rangle$ 是原子磁矩，故上式可表示为： $\mathbf{B}_e = \gamma \mathbf{M} \cdots \cdots$ (12)

式中 $\mathbf{M} = ng\mu_B \langle \mathbf{S}_j \rangle$ 为物体的磁化强度， n 为单位体积原子数， $\gamma = \frac{2J_e Z}{ng^2\mu_B^2}$ 为分子场常数或外斯常数。这个平均场叫分子场，或外斯场。由于内部有一个分子场，处在外磁场 \mathbf{B} 中的铁磁体实际感受的总磁场应为 $\mathbf{B}_T = \mathbf{B} + \mathbf{B}_e \cdots \cdots$ (13)

进而代替 (2) 式可得原子磁矩在磁场中的势能为：

$$\varepsilon_m = g\mu_B m(B + \gamma M) \cdots \cdots (14)$$

物质仍然服从玻尔兹曼分布，(3) (4) 式依然成立，继续化简时：

$$\frac{n_-}{n} = \frac{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_-}}{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_-} + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_0} + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_+}} = \frac{e^{g\mu_B(B + \gamma M)/kT}}{e^{g\mu_B(B + \gamma M)/kT} + 1 + e^{-g\mu_B(B + \gamma M)/kT}} \cdots \cdots (15)$$

即我们发现与顺磁性物质相比，铁磁性物质的概率中多了与磁化强度 M 有关的一项，但是其它的部分还是大同小异。同样为了简便起见我们取 $g\mu_B = k = 1$ ，故三种态的概率分别为

$$\frac{n_-}{n} = \frac{e^{(B + \gamma M)/T}}{e^{(B + \gamma M)/T} + 1 + e^{-(B + \gamma M)/T}} \cdots \cdots (16a)$$

$$\frac{n_0}{n} = \frac{1}{e^{(B + \gamma M)/T} + 1 + e^{-(B + \gamma M)/T}} \cdots \cdots (16b)$$

$$\frac{n_+}{n} = \frac{e^{-(B + \gamma M)/T}}{e^{(B + \gamma M)/T} + 1 + e^{-(B + \gamma M)/T}} \cdots \cdots (16c)$$

M 的值还和之前一样，所以我们可以再写一个程序讨论这个问题。

2.2 程序模拟

2.2.1 用蒙特卡洛方法模拟

```
1 import random as ra
2 import numpy as np
3 import pylab as plt
4
5 def flip():
6     pu=np.exp(-(B+gamma*M0)/T)/(np.exp((B+gamma*M0)/T)+1+np.exp(-(B+gamma*M0)/T))
7     p0=1/(np.exp((B+gamma*M0)/T)+1+np.exp(-(B+gamma*M0)/T))
8     for i in range(N):
9         r=ra.uniform(0,1)
10        if 0<=r<pu:
11            state[i]=1
12        elif pu<=r<pu+p0:
13            state[i]=0
14        else:
15            state[i]=-1
```

除了概率不同以外，没有其它变化。

2.2.2 声明必要的参数和变量

```
17 global state,B,T,N,M0,gamma,E
18 N=5000
19 gamma=0.1
20 state=[]
21 for i in range(N):
22     state.append(-1)
23 B=0.9
24 T=0.1
25 dT=0.05
26 T0=[]
27 M=[]
28 Cm=[]
29 Ea=-N*B
```

各种参数和变量定义与前文一样无需赘述，只不过这里多了一个参数 γ (我们将其取为 0.1)

2.2.3 主循环

```

21 for i in range(N):
22     state.append(-1)
23 B=0.9
24 T=0.1
25 dT=0.05
26 T0=[]
27 M=[]
28 Cm=[]
29 Ea=-N*B
30 for i in range(300):
31     T0.append(T)
32     Eold=1
33     Enew=0
34     k=0
35     M0=0
36     E=0
37     while np.abs(Enew-Eold) > 5 or k < 3:
38         k=k+1
39         flip()
40         for i in range(N):
41             E=E+state[i]*(B+gamma*M0)
42         Eold=Enew
43         Enew=E
44         for i in range(N):
45             M0=M0+state[i]
46     M.append(M0)
47     Eb=E
48     C_increase=np.abs((Eb-Ea)/dT)
49     Cm.append(C_increase)
50     Ea=Eb
51     T=T+dT

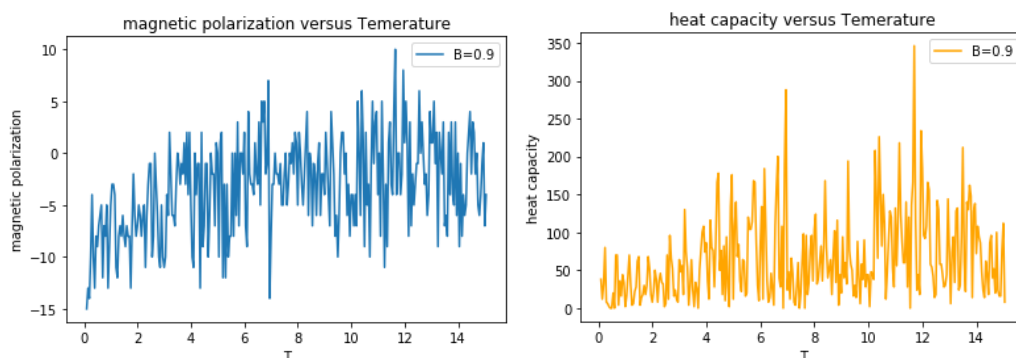
```

(画图指令略)

这里麻烦的一点在于，由于粒子态的分布决定了磁化强度，而磁化强度又反过来影响着粒子态的分布。所以对于每个温度，我们都要进行许多次翻转，直到系统的能量趋于稳定。如在程序中规定至少重复计算 k 次，直到前后两次模拟得到的体系能量差在一个可以接受的涨落范围内。但是如此一来，程序的计算量将变得无比巨大，以致于在相当长的时间内，对于我们 5000 个粒子的系统都无法计算出结果。

2.3 结果和结论

十分遗憾地，我们只能将 N 取得非常小，才能让程序在较短的时间内输出结果，但是相应的，其结论就不再有太大的意义。将 N 取为 10，计算次数 k 限定为最少 3 次，结果如：



很遗憾，这样的图无法让我们得到任何有价值的结论。正如前文所说，涨落与 $\frac{1}{\sqrt{N}}$ 成正比，只有 10 个粒子的系统涨落实在是过于巨大。由于每次翻转完 N 个

粒子后都要重新计算磁化强度和分布函数，所以计算量随着 N 的增大急剧上升（即使是取 $N=20$ ，在几十分钟后还是未能得到结果），只能说明我们的程序应当没有错误只是计算量过于庞大。

不过上述结论也从另一个角度说明了，对于实际物体，尤其是粒子间存在较强相互作用的物体，其内部粒子间的作用力实际上非常复杂。即使是我们采用了较为粗糙的分子场近似，在实际处理起来的时候也是较为麻烦的。

3 参考资料

- 【1】 胡承正. 热力学与统计物理学
- 【2】 徐远骥. 蒙特卡罗方法在二维伊辛模型中的应用