

第二次全国蒙特卡罗方法学术交流会

論 文 集

(四)

計 算 物 理 學 會

一 九 八 三 年 五 月

0242/1.4

目 录

(四)

1. EXP——6 势系统自由能的Monte Carlo估计
.....杨清建 金 敏 朱 勇
2. 晶体生长计算机模拟的尝试
.....杨清建 汪伟林 吴 钺
3. 激光制导武器光斑晃动的随机模拟及其对脱靶精度的影响
.....西南技术物理研究所
4. 涡轮分子泵的蒙特卡罗分析.....魏瑞霞
5. 用蒙特卡罗方法计算密度测井.....李鹤升
6. 用Monte Carlo方法模拟城市公用交通排队问题
.....郭栋梁
7. 弯曲园筒传输几率与弯曲角度的关系 (续)
.....王开平
8. 小概率P的Monte Carlo计算.....刘德明

Exp-6 势系统自由能的 Monte Carlo 估计

杨清建 金 敏 朱 勇

(浙江大学物理系)

摘要: 本文分析对比了 Exp-6 势系统与 L-J 势系统在高温高密度时的特性, 并用 Torrie-Valleau 伞抽样方法计算了不同密度、温度下 Exp-6 势系统的自由能及状态方程。

一、引言

本文的目的在于使用 Torrie-Valleau 计算自由能的方法 [1, 2] 研究以 Exp-6 势

$$u(r) = \epsilon \left\{ \left(\frac{6}{\alpha - 6} \right) \exp[\alpha(1 - r/r^*)] - \left(\frac{\alpha}{\alpha - 6} \right) (r^*/r)^6 \right\}$$

相互作用体系的自由能及状态方程, 并将结果与 L-J 势体系

$$u_{LJ}(r) = \epsilon \left\{ (r^*/r)^{12} - 2(r^*/r)^6 \right\}$$

在高温、高密度下的特性进行比较。已有不少研究 L-J 体系在高温、高密度下特性的文献。如 Wood 的 Monte Carlo 计算及 Hansen [3] 用微扰理论所作的计算, 求得了 L-J 体系的自由能及状态方程。对于 Exp-6 势体系, 1967 年 Ross [5] 等人用 Monte Carlo 方法计算了对于不同的 α 参量 Exp-6 势体系的状态方程及内能, 1979 年 Ross [4] 又用微扰论计算了对于参量 $\alpha = 1.3 \cdot 5$ 时 Exp-6 势体系的 Hugoniot 曲线, 并把它作为氩原

子的真实势与冲击波实验资料进行了对比。1980年, Ross [67] 根据最近的冲击波实验资料, 把 Exp-6 势作为一个普适形式, 应用于 Ar, CO₂, N₂ 等各种物质, 得出了参量 α 的最新估计, 且用 Monte Carlo 方法计算 Hugoniot 点与实验很好的一致。

在高温、高密度条件下, Exp-6 势体系更接近于真实体系的相互作用, 而与 L-J 势体系会有较大差别。因此, 我们对 Exp-6 势体系的自由能作了计算, 并得到等温线、等密度线下的物态方程。

在第二节我们将讨论两种势的区别及其对自由能和状态方程的影响。第三节将具体地介绍我们所用的由 Torrie-Valleau 最新提出的计算自由能的伞抽样方法。第四节将描述我们对于 Exp-6 势体系自由能及状态方程的计算过程及其结果, 并与 L-J 势体系的相应结果作了比较。

三 两种势的分析对比

从图 1 可以看出, 当两粒子之间的距离 (r/r^*) 小于 0.7 时, Exp-6 势与 L-J 势的排斥部分都迅速增加, 但相对而言, L-J 势的上升要陡得多, 而 Exp-6 势要平缓些。在高温下相邻粒子之间的距离有很大几率是小于 0.7 的。这可由理想气体的最可几速率作一定性的估计。在温度为 T 时粒子的最可几速率为:

$$V_p = \sqrt{2kT/m}$$

由能量守恒有:

$$\frac{1}{2} m V_p^2 = u(r_p)$$

当 $kT/\epsilon = 1.00$ 时, 对 L-J 势可得, $r_p/r^* = 0.67$, 而对

Exp-6 势可得 $r_p/r^* = 0.61$ 。

对于实际的体系，由于密度的增加，粒子间平均距离将更小。因而 Exp-6 势体系的总能量将比 L-J 势体系小得多。这将使位形自由能相应减小。

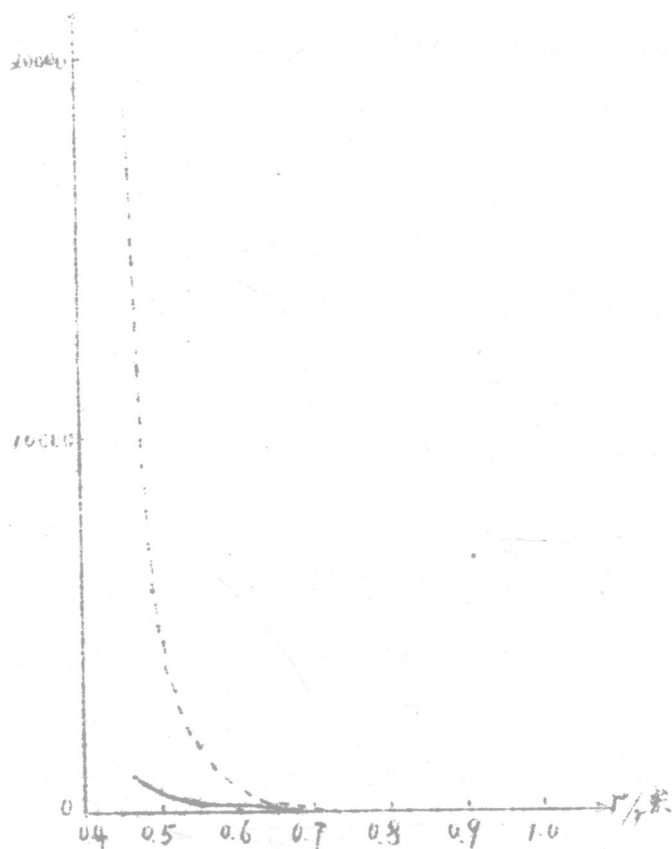


图 1 小距离时的相互作用特性

实线为 Exp-6 势；虚线为 L-J 势。

用范德瓦尔斯处理粒子间相互作用的方法，考虑具有排斥势的系统中粒子所占有的体积。粒子对器壁的压强将变为，

$$p = \frac{RT}{v-b}$$

其中 b 与粒子的有效体积 πd^3 成正比, d 为粒子的有效直径。由前面对粒子间距离的讨论可知, 由于 Exp-6 势上升缓慢, 因而以此相互作用的粒子的有效直径将比 L-J 势相互作用粒子的小, 所以粒子对器壁的压强将相应减小, 从而有较大的内聚趋势。

三 计算方法

在平衡态统计物理的 Monte Carlo 实验中估计一模拟系统物理量的正则系综平均值的常用方法是 Metropolis 抽样方法 [10], 即按系统的玻耳兹曼分布律构造一马尔可夫链来实现的。

$$P(i \rightarrow j) = P(\xi_{m+1} = x_j | \xi_m = x_i) = \begin{cases} A \exp(-\Delta U/kT) & \text{当 } \Delta U = U(j) - U(i) > 0 \text{ 时} \\ A & \text{其余} \end{cases} \quad (1)$$

其中 $P(i \rightarrow j)$ 表示系统在过程的第 m 步处于相空间点 q_i 而在 $m+1$ 步时处于 q_j 的一步转移概率。 A 为归一化因子, $U(i)$ 为系统处于 i 状态时的位能。由重要抽样原理易知这种抽样方法一般说来只适于估计诸如内能、压强之类系统的可观测量的系综平均值, 而系统的熵, 自由能等不可观测量则因不能表示为系综平均值而无法估计。近年来已有几种方法 [8] 计算所感兴趣的系统与已知自由能的参照系统的自由能之差。 Torrie 和 Valleau [12] 推广了 Metropolis 的方法, 将玻耳兹曼权重抽样代之以非物理权重抽样, 极为经济有效地计算了 L-J 势系统与软球势参照系统在包括气液相变在内的一个很宽的温度和密度范围中自由能的差值。因此在我们的计算中将采用这一方法。

我们所感兴趣系统与一已知自由能的参照系的自由能之差易表为。

$$\begin{aligned}\beta \Delta A &= \beta (A - A_0) = -\ln(Q/Q_0) \\ &= -\ln \frac{\int \exp[-\beta(U - U_0)] \exp(-\beta U_0) dq^N}{\int \exp(-\beta U_0) dq^N} \\ &= -\ln \langle \exp(-\beta \Delta U) \rangle.\end{aligned}\quad (2)$$

其中 Q 为系统的位形积分, $\Delta U = U - U_0$ 是感兴趣系统与参照系的内能之差, $\beta = 1/kT$, 而 $\langle \theta \rangle$ 表示可观测量 $\theta(q^N)$ 在参照系的正则系综平均值。原则上这样的系综平均值可用如前所述的 Metropolis 抽样方法进行计算, 但实际上正如我们将要看到的, 对于象(2)式中那样, 变化可与系统玻尔兹曼因子 $\exp(-\beta U_0)$ 相比的 $\theta = \exp(-\beta \Delta U)$, 用通常的 Metropolis 方法估计平均值是不可靠的。为使这一困难的性质更清楚, 可采用 MacDorald 和 Singer [11, 12] 提出的约化分布函数, 将(2)式中的 N 维积分表为与之等价的一维积分。假设依赖于系统位形的可观测量 $\theta(q^N)$ 可用位形变量 $\Delta(q^N)$ 及一不定参量 $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m)$ 来表示:

$$\theta(q^N) = \Theta(\Delta, \alpha) \quad (3)$$

特别地对于我们的具体计算(2)式有 $\theta = \exp(-\beta \Delta U)$, $\Delta(q^N)$ 可选择为正比于 $\Delta U(q^N)$, 而配对相互作用的强度和温度就是联系 θ 与 Δ 的参量 α 。于是可定义一约化分布函数, 即以 $f_0(\Delta)$ 表示在参照系的常规 Monte Carlo 实验中 Δ 的概率密度, 则(2)可表为:

$$\langle \theta \rangle_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \Theta(\Delta, \alpha) f_0(\Delta) d\Delta \quad (4)$$

从这个观点来看, $\langle \theta \rangle_0$ 的可靠估计依赖对所有使乘积 Θf_0 较大因而对积分(4)贡献较大的 Δ 分布函数 $f_0(\Delta)$ 的精确估计, 而通常的 Metropolis 抽样必需是在 $f_0(\Delta)$ 自身较大的位形区域, 这对随 Δ 变化相对缓慢的函数如内能等求平均是没有问题的, 因为迅速变化的 $f_0(\Delta)$ ($\propto \exp(-\beta U_0)$) 决定了乘积 Θf_0 的行为, 但是对于变化幅度可与 f_0 相比拟的 $\Theta = \exp(-\beta \Delta U)$ 显然对 Θf_0 的影响亦很大。根据重要抽样原则, 在对积分(4)贡献较大的区域即 Θf_0 较大处应抽样较多, 故不能按通常的 Metropolis 方法仅从 f_0 大处多抽样。为了实现这偏倚抽样, 可通过选择系统从状态 $i \rightarrow j$ 的转移概率引入权重函数 $W(q^N) = W(\Delta)$, 构造一非物理马尔可夫链:

$$P(i \rightarrow j) = \begin{cases} 1 & \text{若 } P_j \geq P_i \\ P_j / P_i & \text{其余} \end{cases} \quad (5)$$

其中 $P_i \equiv W(i) \exp(-\beta U_0(i))$ 。这使得抽样更有利于具有较大 Θf_0 值的位形。(4)式则可写为:

$$\langle \theta \rangle_0 = \frac{\int (\theta/w) w \exp(-\beta U_0) dq^N}{\int (1/w) w \exp(-\beta U_0) dq^N} = \frac{\langle \theta/w \rangle_w}{\langle 1/w \rangle_w} \quad (6)$$

其中 $\langle \rangle_w$ 表示按(5)抽样的平均值。类似于 f_0 可定义 $f_w(\Delta)$ 为按(5)抽样时 Δ 的概率密度。易知:

$$f_0(\Delta) = f_w(\Delta) / W(\Delta) \langle \frac{1}{W} \rangle_w \quad (7)$$

根据重要抽样的原则, 若选取 $W(\Delta)$ 使 θ/w 变化较平缓而乘积

$\frac{\theta}{w} f_w(\Delta)$ 的大小主要由 $f_w(\Delta)$ 决定, 则可直接从 $f_w(\Delta)$ 抽样。

对于我们要求平均的 $\theta = \exp(-\beta\Delta U)$ 而言, w 可在 $1 \sim \exp(-\beta\Delta U)$ 范围内选择 (从而 $\frac{\theta}{w}$ 介于 $\exp(-\beta\Delta U) \sim 1$ 之间), 而 $f_w(\Delta) \propto w \exp(-\beta U_0) \equiv \exp(-\beta U')$ 则介于 $\exp(-\beta U) \sim \exp(-\beta U_0)$ 之间, 因此由 $w(\Delta)$ 所确定的分布 $f_w(\Delta)$ 可同时复盖联系参照系平衡态及所感兴趣系统的平衡态的位形空间, 故被称之为伞抽样。为使 $\frac{\theta}{w}$ 被求平均时始终控制在 $f_w(\Delta)$ 复盖的区域内平缓变化, 可用试错法调整 $w(\Delta)$, 使 $f_w(\Delta)$ 尽可能的宽而均匀。另一方面参照系也要选择得合适。例如若选理想气体作为参照系则 Metropolis 抽样将等价于在位形空间中用均匀抽样对位形积分作“自然”的 Monte Carlo 估计 (因为 $U_0=0$, $\exp(-\beta U_0)=1$)。这当然是完全不可靠的, 因为实际上很少有随机位形会落在 $\exp(-\beta U)$ 是大的而对位形积分有贡献的地方。显然所选取的具有已知自由能的参照系应有与所感兴趣的系统近于相同的典型位形, 使得单个伞抽样就足以决定所要求的二系统自由能之差 ΔA 。

四 结果与讨论

现在, 将 Torrie-Valleau 伞抽样方法用于 Exp-6 势体系。以约化单位表示 ($\frac{k}{\epsilon} = 1$, $r^* = 1$), 总相互作用为:

$$U = \sum_{i < j} \left\{ \left(\frac{6}{\alpha - 6} \right) \exp[\alpha(1 - r_{ij})] - \left(\frac{\alpha}{\alpha - 6} \right) \left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^6 \right\}$$

由文献〔7〕我们取 $\alpha = 13.0$ 。

在高温下, 对内能的主要贡献来自排斥部分。因此, 我们取同样温度、密度下负-12 势体系作为参照系

$$U_0 = \sum_{i < j} \left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^{12}$$

表1 等温线 $T = 100$ 上的位形自由能

ρ	$\beta \Delta A / N$
0.3	-0.1104 ± 0.0022
0.6	-0.2504 ± 0.0008
0.8	-0.4274 ± 0.0011
1.0	-0.5323 ± 0.0017
1.2	-0.8231 ± 0.0037
1.4	-0.9465 ± 0.0023
1.6	-1.1303 ± 0.0023
1.8	-1.4011 ± 0.0025

表2 等密度线 $\rho = 1.0$ 上的位形自由能

T	$\beta \Delta A / N$
2	-8.2760 ± 0.0065
20	-1.3854 ± 0.0013
50	-0.8534 ± 0.0042
80	-0.6711 ± 0.0024
100	-0.5323 ± 0.0017

这样，在高密度下，参照系与所感兴趣系统的位形比较接近，使我们能用单个伞抽样得到两系统的自由能之差 ΔA ，即

$$\beta \Delta A / N = - \frac{1}{N} \ln \left(\langle \exp(-\beta \Delta U) / w \rangle_w / \langle 1 / w \rangle_w \right)$$

在 PDP-34 型计算机上，我们对 $N = 24$ 个粒子系统，使用周

表3 $T=100$ 、 $\rho=1.6$ 时的权重函数

ΔU	$W(\Delta U)$	ΔU	$W(\Delta U)$
-3500	12000	-2400	6.80
-3400	4800	-2300	5.44
-3300	1720	-2200	4.62
-3200	688	-2100	4.16
-3100	289	-2000	3.95
-3000	131	-1900	4.74
-2900	65.0	-1800	7.11
-2800	35.8	-1700	12.8
-2700	20.0	-1600	25.6
-2600	13.0	-1500	76.8
-2500	9.10		

期性边界条件〔9〕，计算了 $T=100$ 等温线上及 $\rho=0.1$ 等密度线上的一些状态点，结果分别见表1、表2。对于每个状态点，我们计算了 10^4 个位形。密度 $\rho=1.6$ ， $T=100$ 时的权重函数见表3，相应的分布函数 f_w 如图2所示。 w 的范围是通过短跑所确定的在参照系达到平衡时能量差范围的三倍。图3、图4分别给出了 Exp-6 势体系与 L-J 势体系〔3〕的自由能修正曲线和压强修正曲线 ($\beta \Delta P / \rho = \rho \frac{d(\beta \Delta A / N)}{d\rho}$)。使用 Hansen〔3〕关于负-12 势体系的位形自由能和状态方程的资料，我们可以得到总的位形自由能：

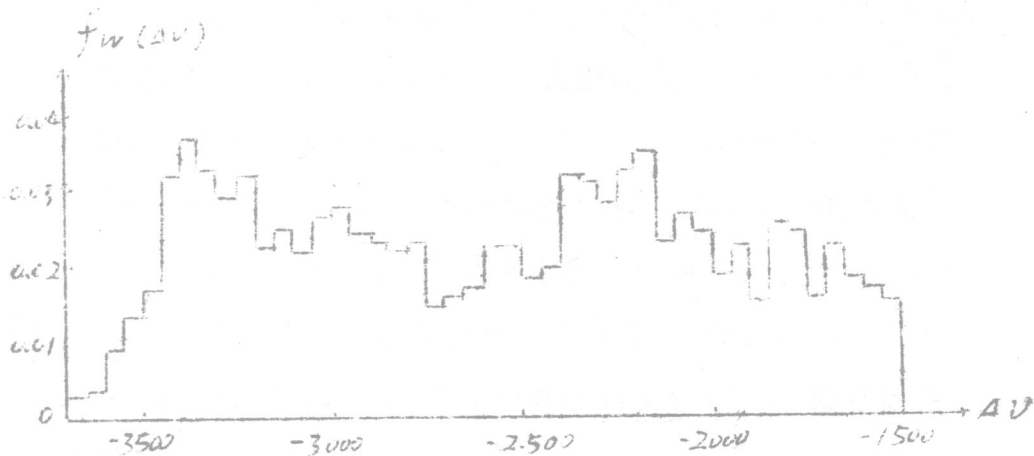


图2 $T=100$ 、 $\rho=1.6$ 时的分布函数 $f_W(\Delta U)$

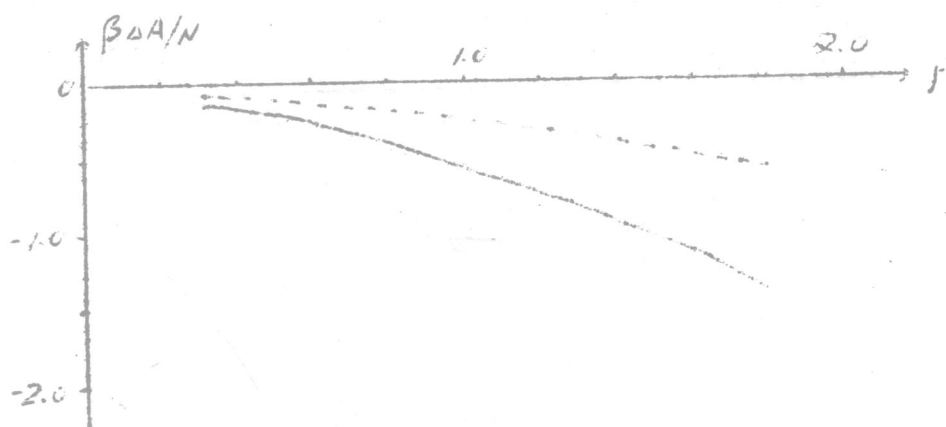


图3 $T=100$ 时的自由能修正

实线对应 Exp-6 势；虚线对应 L-J 势

$$A_c = A_0 + \Delta A$$

及状态方程：

$$\beta P / \rho = \beta P^{(0)} / \rho + \beta \Delta P / \rho \quad .$$

将 Exp-6 势体系的结果与 L-J 势体系的相应结果比较可知，在高温、高密度下，Exp-6 势体系的自由能比 L-J 体系的小，这正反映了前述 Exp-6 较缓和的特性；Exp-6 势体系的压强也比 L-J 体系的小，这亦是 Exp-6 势体系中粒子具有较大的内聚性表现。由于 L-J 势比负 -12 势更接近我们所感兴趣的 Exp-6 势，因此若选取 L-J 系统作为参照系或采用多段抽样技术，则可使 $f_w(\Delta U)$ 更均匀地复盖联系二系统平衡态的位形空间，而可望得到更好的修正。

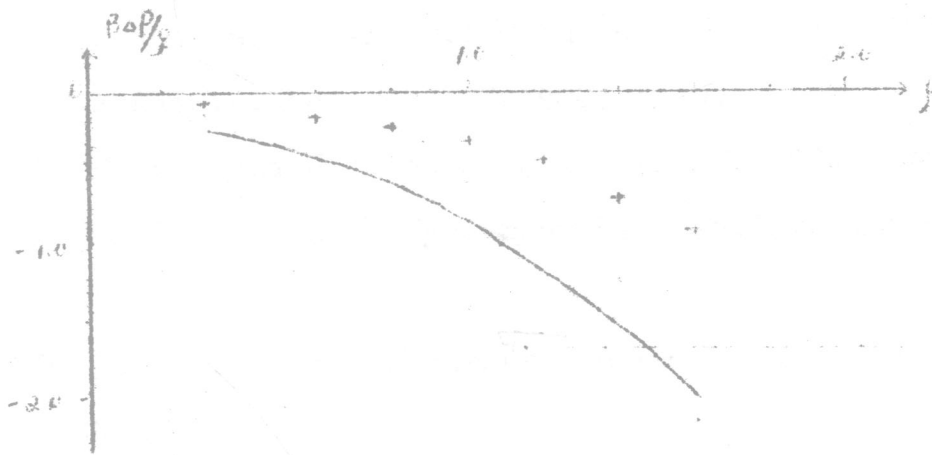


图 4 $T=100$ 时的压强修正

+ 对应 L-J 势；对应 Exp-6 势

参 考 文 献

1. G.Torrie and J.P.Valleau, J.Chem.Phys.28(1974),578.
2. G.Torrie and J.P.Valleau, J.Comput.Phys.23(1977)
187.
3. J.P.Hansen, Phys.Rev.A2 (1970),221.
4. M.Ross, J.Chem.Phys.71(1979),1567.
5. M.Ross and B.Alder, J.Chem.Phys.46(1967),4203.
6. M.Ross, J.Chem.Phys.73(1980),4445.
7. M.Ross and H.F.Ree, J.Chem.Phys.73(1980),6146.
8. J.A.Barker and D.Hendersom, Rev.Mod.Phys.48(1976),
587.
9. W.W.Wood and F.R.Parker, J.chem.Phys.27(1957),
720.
10. N.Metropolis ed.al.J.chem.Phys.21(1953),1087.
11. I.R.MacDonald and K.Singer, J.chem.Phys.47(1967),
4766.
12. I.R.MacDonald and K. Singer, J.chem.Phys. 50
(1969),2308.

目 录

摘要	2
导论	2
物理量及原理	3
模型与模拟	6
结果	8
讨论与建议	12
参考书	13

晶体生长计算机模拟的赏试

杨清建 汪伟林 吴 钺

(浙江大学物理系)

摘 要

本文用 Monte Carlo 方法在计算机上模拟晶体生长情况, 提出用“面下坠”模型研究晶体生长, 得到晶体界面形状和文献⁽¹⁾的结果类似, 生长速率曲线与文献⁽²⁾理论结果定性一致, 生长速率的数量级与实验结果一致⁽³⁾。

一 导论

晶体生长是下列类型的复相化学反应: (1) 固态→晶体 (2) 液态→晶体 (3) 气态→晶体。晶体生长可在这样的系统中发生, 在该系统中, 除去微量杂质或有意加入的低浓度掺杂外, 存在的唯一组分就是要结晶的材料。我们称这种条件下的生长为单组分结晶。生长也可以发生在杂质浓度或掺杂的量很高的系统中, 在这种情况下, 要结晶的材料溶解在溶剂内或者借助化学反应形成, 因此, 这样的生长是发生在除要形成晶体组分外, 还有一个或几个组分的系统中, 我们称这种生长为多组分结晶。

我们考虑的问题是单组分(不掺杂)的液相外延, 生长的晶体是理想的(无位错)。

蒙特卡洛(Monte Carlo)方法可简述如下: 对一用解析化简和标准数值分析法较难计算的数学公式, 常常可以找到一个产生

统计变量的随机过程，这些统计变量的频率分布和数学公式有着简单的关系，于是应用蒙特卡洛方法对大量的统计变量，给出它们的经验分布，并把它们用于公式的数值计算，把蒙特卡洛方法应用到晶体生长问题上，就能模拟出晶体生长的情况。

在晶体生长过程中，正如后面结果所指出的，即使衬底是“绝对平整”的，生长出来的晶体表面也是不平整的，具有台阶状，其实对于晶体表面的粗糙问题，早在1949年Buston和Cabrera⁽⁴⁾早就用Ising Model预示了其可能性。在1972年C. H. Cilmer和P. Bennema两人合作进行了一项工作，对这个问题作了研究⁽¹⁾，他们用大型计算机对 40×40 的晶面进行了模拟，在原先是平整的衬底晶面上，由于外延生长出的晶面变得凹凸不平。鉴于他们所设的情况是完全理想的（即无缺陷晶体），所以模拟的表面台阶无一定的规则。可以想象⁽⁵⁾，如果衬底初始有螺位错存在（这样更合乎实际生长的情况），则生长出的表面一定会出现明显的螺旋台阶存在。至于理想晶体生长速率（随时间变化），我们是采用Ising模型来研究的。

单组分流相外延的温度应控制在固体的熔点以下。在固体的熔点以上（过热），使固体表面熔化，生长是不可能的。但是低于凝固点很多度（过冷），使一个清洁的液体不凝固是相当容易的。但“过冷”又是晶体生长所必需的。

三 物理量及原理

现在让我们来考察一个如图1所示的部份完成的原子级光滑表面。图1是理想化的，图中没有缺陷，立方体代表原子。原子是相