

# 9

## 平衡モンテカルロシミュレーション

熱統計力学で使われるモンテカルロ法はここで示した平衡モンテカルロ法である。モンテカルロ配置の原子レベルの挙動を見ることで統計力学が直感的に理解できる。もっとも単純な格子モデルを通して、モンテカルロ法およびカノニカル集団を理解する。

### 9.1 Monte Carlo のコンセプト

平衡統計力学の最終目標は、観測可能な量を対応する微視的な状態関数の平均として求めることである。古典的統計力学では、観測可能な量に対応する位相空間関数  $\text{Obs}(p, q)$  は適切に重みづけされた微視的状態の平均がとられる。正準集団では、状態の重みは  $\exp(-E_i/kT)$  と分かっているので、ランダムな”Monte-Carlo”試行によって作られた状態を求め、その重み付き平均をとる操作によっていずれ正準集団平均

$$\langle \text{Obs}(q, p) \rangle = \frac{\sum \text{Obs}_i \exp(-E_i/kT)}{\sum \exp(-E_i/kT)} \quad (9.1)$$

に収束する。

この直接的に平均を求めるサンプリング法は自由度が数個以上の興味のある系では実用的ではない。なぜなら、相空間の多くの部分は無視すべき確率しか持たないからである。ランダムなサンプリングは無駄が多く無謀である。しかし、平均という意味ではこの式の分母にあたる状態の総和が不可欠であり、相空間の全領域を見渡す必要があるように思えた。このジレンマを解決するうまい方法が

Metropolis, Resenbluth 夫妻 Teller 夫妻によって提案された<sup>2)</sup>。この方法は、配置空間における比較的小さなエネルギー変化  $\Delta E = kT$  と  $\exp(-\Delta E/kT)$  に比例した状態遷移確率をもとにした、単純で使える方法であり、その平均操作は

$$\langle \text{Obs} \rangle = \frac{\sum \text{Obs}_i}{\sum 1} \quad (9.2)$$

となり、陽な重みがいらない<sup>1)</sup>、pp.68-70)。

モンテカルロ配置の列は、非対称な動きから生成される。ポテンシャルエネルギーを減らすような動きはすべて受け入れられる。ポテンシャルエネルギーを増やすような動きは、確率  $\exp(-\Delta E/kT)$  で受け入れられる。この方法は確率密度が最終的に  $\exp(-E/kT)$  に収束することを保証する。その導出は後で詳しくみる。

## 9.2 巡回セールスマントロblem

何度も紹介した巡回セールスマントロblemを例にモンテカルロシミュレーションのキーとなる、非対称なモンテカルロ配置の列が生成される様子を見よう。巡回セールスマントロblemでのポテンシャルエネルギーは対象となる経路の長さの合計、

$$E(\mathbf{a}) = \sum_{i=1..N} \|\mathbf{r}[\mathbf{a}_i] - \mathbf{r}[\mathbf{a}_{i+1}]\| \quad (9.3)$$

である。ここで  $\mathbf{a}$  は巡る街の順番を示している。 $\mathbf{r}$  はそれぞれ街の座標で、 $\|\mathbf{r}\|$  によって距離を求める。初期の配置を

$$\mathbf{a} = [1, 2, 3, \dots, N, 1] \quad (9.4)$$

として、一定の手順で変更  $\delta\mathbf{a}$  を加える。

simulated annealing のアルゴリズムは以下のとおり

- 1) 配置  $\mathbf{a}$  を仮定し  $E(\mathbf{a})$  を求める。
- 2)  $\mathbf{a}$  からすこし違った配置  $\mathbf{a} + \delta\mathbf{a}$  を作る。
- 3)  $\Delta E = E(\mathbf{a} + \delta\mathbf{a}) - E(\mathbf{a})$  を求める。
- 4)  $\Delta E < 0$  なら新たな配置を採用する。

5)  $\Delta E > 0$  なら新たな配置を  $\exp(-\Delta E/T)$  の確率で受け入れる.

6) 手順 2 以下を適当な回数繰り返す.

ここで,  $\Delta E > 0$  なら新たな配置を  $\exp(-\Delta E/T)$  の確率で受け入れる操作は, 最小値を探すためには時として必要となる坂を駆け登る動きに対応している. simulated annealing の目的はあくまでも最小値を捜すことであるので, 温度から類推される制御パラメータ  $T$  を下げ, 最小値に近い状態が確率的に高く出現するように系をコントロールする. 温度を低くすることによる, エネルギー(経路の総和)の減少の様子を図 9.1(a) に示した. ではこの温度を高く保った場合, そのエネルギーの挙動はどうなるであろうか.

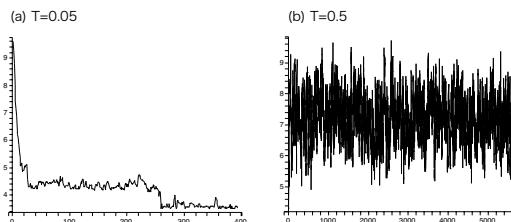


図 9.1 simulated annealing で制御パラメータ  $T$  を (a) 低くした場合, (b) 高く保った場合の経路の総和の挙動.

図 9.1(b) がその挙動である. ある値のまわりでエネルギーが揺らいでいることが分かる. こうして得られた状態は, その温度での平衡状態を記述していることに対応する. より物理的な AB 合金のモデルで平衡の様子を見よう.

### 9.3 AB 合 金

図 9.2(a) は AB 原子で構成された合金を 2 次元格子上に分布させたモデルである. このような系で, 先程の simulated annealing と同様の操作を適用する. 初期配置は 2 次元格子上にランダムに AB 原子を蒔き, エネルギーは図 9.3 に示したように近接する 4 つの原子間の相互作用を  $E_{AA}, E_{BB}, E_{AB}$  としてすべてのボンドについて和をとる. このエネルギーは

$$\Omega = E_{AB} - \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2} \quad (9.5)$$

で定義されるパラメータ  $\Omega$  によって記述される。 $\mathbf{a} + \delta\mathbf{a}$  は二つのサイトの原子種を交換することによって達成する。

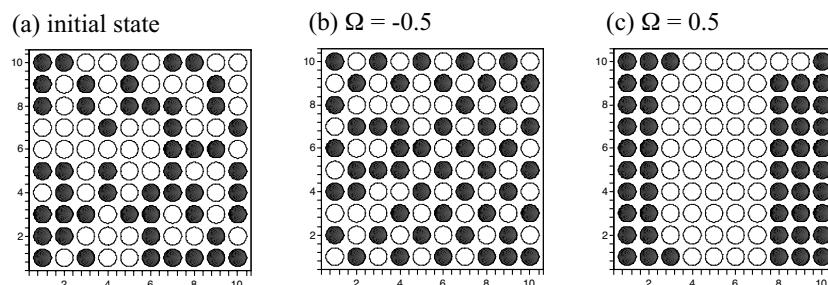


図 9.2 AB 合金の 2 次元格子モデル。 (a) 初期状態、および (b)  $\Omega = -0.5$ , (c)  $\Omega = 0.5$  と設定して、低温でシミュレーションした結果。

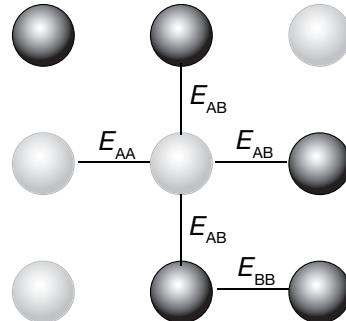


図 9.3 AB 合金の 2 次元格子モデルにおける最近接相互作用  $E_{AA}$ ,  $E_{BB}$ ,  $E_{AB}$ 。

温度が低い場合、 $\Omega$  の値の違いによってシミュレーションによって得られる AB 原子の分布は大きく変わる。 $\Omega \ll 0$  では  $E_{AB} \ll \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2}$  であるので、A 原子はできるだけ B 原子に取り囲まれ、B 原子は A 原子に取り囲まれる傾向を示す。これはあたかも AB という化合物をつくっているようで、このよう

な傾向を示す系を化合物形成系という。一方、 $\Omega \gg 0$  では  $E_{AB} \gg \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2}$  であるので、A,B それぞれ同種原子同士が寄り集まり、異種原子同士が分離する傾向を示す。このような傾向を示す 2 元系を 2 相分離系という。

温度が高い場合は AB 原子に上述のような傾向は見られず、いずれの場合も原子がランダムにサイトを占め、初期状態とよく似た配置を示す。これらの AB<sub>2</sub> 元系の振る舞いは、次章において Bragg-Williams モデルによって解析的に調べる。

#### 9.4 マルコフ過程と遷移確率

では、非対称なサンプリングによってどのようにして正準集団の平均が得られるのかを見よう<sup>3, p.90)</sup>。

サンプリングの手続きから明らかなように、ある時刻に状態  $m$  を系がとるか否かは、その 1 ステップ前の系の状態  $l$  にだけ依存し、それ以前に系がどんな状態を経てきたかにはよらない。このように系の状態が確率の法則に従い、次々遷移していく確率過程において、次のステップの状態が現在の状態だけで確率的に決まるとき、この確率過程をマルコフ過程 (Markoff process) と呼び、生成された状態の連鎖はマルコフの連鎖を構成するという。

前項で生成された状態の出現確率が、ステップ数  $n \rightarrow \infty$  のとき、カノニカル分布  $\exp(-U/k_B T)$  に比例することは、以下のようにして示される。いま状態  $l$  にある系が  $k$  ステップで状態  $m$  に遷移する確率を

$$P_{lm}^{(k)} \quad (9.6)$$

とおくと、マルコフ過程の場合、この遷移確率に対してチャップマン-コルモゴロフの式 (Chapman-Kolmogorov equation)

$$P_{lm}^{(k)} = \sum_j P_{lj}^{(k-1)} P_{jm} \quad (9.7)$$

が成立する。ここで和は  $k-1$  ステップで系のとりうるすべての状態についてとる。 $P_{jm}$  は  $j$  から  $m$  へ一回の遷移で動く素過程の遷移確率とする。

マルコフ過程の遷移確率について次の定理がある。

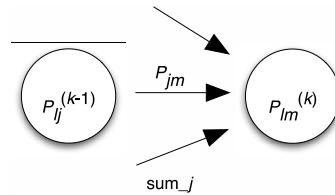


図 9.4 チャップマン-コルモゴロフの関係。

もしすべての状態が同一のエルゴード状態に属するならば,

$$\lim_{k \rightarrow \infty} P_{lm}^{(k)} = w_m, m = 1, 2, \dots, s \quad (9.8)$$

なる極限分布  $w_m$  がすべての状態  $m$  ( $s$  は状態の総数) に対して存在し,  $w_m$  は初期状態によらず,

$$w_m > 0, m = 1, 2, \dots, s \quad (9.9)$$

である. また極限分布  $w_m$  は, (9.7) 式で  $k \rightarrow \infty$  とした方程式

$$w_m = \sum_j w_j P_{jm} \quad (9.10)$$

を満足する.

ここでエルゴード状態とは, エルゴード状態に属する任意の状態  $l$  と  $m$  に対して,  $P_{lm}^k > 0$  となる有限の  $k$  が存在する. つまり状態  $l$  から  $m$  へ有限回の遷移で到達できるような状態の集合をさす. この定理の証明は Karlin<sup>4)</sup> を参照されたい.

そこでカノニカル分布を実現するには,  $w_m = \exp(-U_m/k_B T)$  とおき, (9.10) 式を満足する遷移確率  $P_{jm}$  を求めればよい. (9.10) 式を

$$\begin{aligned} \exp(-U_m/k_B T) &= \sum_j \exp(-U_j/k_B T) P_{jm} \\ &= \exp(-U_m/k_B T) P_{mm} + \sum_{j \neq m} \exp(-U_j/k_B T) P_{jm} \end{aligned}$$

と書き換えて, この左辺に

$$1 = \sum_j P_{mj} = P_{mm} + \sum_{j \neq m} P_{mj}$$

を掛けると

$$\sum_{j \neq m} \exp(-U_m/k_B T) P_{mj} = \sum_{j \neq m} \exp(-U_j/k_B T) P_{jm}$$

を得る。遷移確率  $P_{mj}$  はこの式を満足するように選べばよい。そのためには

$$\exp(-U_m/k_B T) P_{mj} = \exp(-U_j/k_B T) P_{jm} \quad (9.11)$$

が成り立てばよい。これは十分条件である。 $j$  の代わりに  $l$  を用いて

$$P_{ml} : P_{lm} = 1 : \exp(-(U_m - U_l)/k_B T)$$

と書き換えると、 $U_m > U_l$  ならば、状態  $m$  から  $l$  へは確率 1 で系を遷移させ、 $l$  から  $m$  へは確率  $\exp(-(U_m - U_l)/k_B T)$  で遷移させれば良いことが分かる。さきに述べたサンプリングのアルゴリズムは、この結果に基づいている。

関係 (9.11) 式は、詳細釣り合いの原理 (principle of detailed balance) と呼ばれる関係であって、粒子のミクロな動きによる状態  $m$  から  $l$  への遷移の起こる頻度が、逆の  $l$  から  $m$  への頻度と等しいことを示す。カノニカル分布で表された熱平衡状態はこの原理によって実現することが保証されるのである。

## 文 献

- 1) Wm .G. Hoover, 計算統計力学, (森北出版, 1999).
- 2) N.A.Metropolis, A.W. and M.N.Rosenbluth, A.H. and E. Tellr, J. Chem. Phys. 21,(1953),1087.
- 3) 上田顕, コンピュータシミュレーション (-マクロな系の中の原子運動-), (1990 朝倉書店).
- 4) S. Karlin, A First Course in Stochastic Processes(Academic Press, 1966), 訳: 佐藤健一, 佐藤由身子: 確率過程講義 (産業図書, 1974).
- 5) 上田顕, 分子シミュレーション (-古典系から量子系手法まで-), (2003 裳華房).
- 6) Harvey Gould and Jan Tobochnik, 計算物理学入門, 鈴木増雄監訳, 溜渕繼博監翻訳, 石川正勝, 宮島佐介訳 (ピアソン・エデュケーション, 2000) .