

NEKATERE NOVEJŠE METODE PRI SIMULACIJAH MONTE CARLO V STATISTIČNI FIZIKI

TOMAŽ MERTELJ

Fakulteta za matematiko in fiziko
Univerza v Ljubljani

PACS: 05.10.-a, 05.10.Ln

V članku so na kratko opisane nekatere najbolj pogoste metode, ki jih uporabljamo pri simulacijah Monte Carlo v statistični fiziki. Najstarejši Metropolisov algoritem je osnova, iz katere izhajajo vsi novejši algoritmi. Med novejšimi algoritmi so opisani le tisti bolj univerzalni. Njihov cilj je izboljšati ergodičnost pri simulacijah v sistemih, kjer ima energija več lokalnih minimumov.

SOME NEW METHODS FOR MONTE CARLO SIMULATIONS IN STATISTICAL PHYSICS

Some most widespread methods which are used in Monte Carlo simulations in statistical physics are briefly described. The oldest Metropolis algorithm is a foundation for all newer algorithms. Here we present only the most universal ones. Their common goal is to improve ergodicity of simulations in systems where there are several local minima of the energy.

Uvod

Prodor računalniške tehnologije v vse pore našega življenja se kaže tudi v znanosti. Tako so računalniške simulacije postale pomembno orodje pri raziskavah tudi v fiziki, kemiji, biokemiji in na mnogih drugih področjih. Ena od družin simulacij, ki jih pogosto srečamo v statistični fiziki, temelji na uporabi zaporedij naključnih števil. Simulacije iz te družine se zato imenujejo po mestu Monte Carlo, ki je med drugim znano tudi po igrah na srečo.

Uporaba simulacij Monte Carlo v statistični fiziki sega že na sam začetek dobe digitalnih računalnikov, ko je Metropolis s sodelavci odkril učinkovit algoritem zanje [1]. Metropolisov algoritem, ki je zelo enostaven, a ima v nekaterih primerih težave z ergodičnostjo, so kasneje mnogi avtorji nadgradili na različne načine. Osnovne ideje nekaterih od teh nadgradenj bom predstavil v tem članku, za podrobnejši pregled z bolj popolnim seznamom literature pa priporočam pregledni članek [2].

Naključno vzorčenje (Monte Carlo)

V statistični fiziki navadno obravnavamo sisteme, ki imajo zelo veliko možnih konfiguracij. Posamezne konfiguracije se med seboj razlikujejo po

energiji. V termodinamskem ravnovesju pri konstantni temperaturi je verjetnost, da najdemo sistem v dani konfiguraciji, Boltzmannova:

$$P(\mathbf{x}_i) \propto e^{-\beta H(\mathbf{x}_i)}, \quad (1)$$

kjer je $H(\mathbf{x}_i)$ energija konfiguracije, $\mathbf{x}_i$ so konfiguracije sistema in $\beta = (k_B T)^{-1}$ inverzna temperatura. Termodinamska povprečna vrednost neke količine $A(\mathbf{x}_i)$, ki je odvisna od konfiguracije, je torej

$$\langle A \rangle_\beta = \frac{\sum A(\mathbf{x}_i) e^{-\beta H(\mathbf{x}_i)}}{Z(\beta)}, \quad Z(\beta) = \sum e^{-\beta H(\mathbf{x}_i)}, \quad (2)$$

kjer vsoti tečeta po vseh konfiguracijah. Vsoto v imenovalcu, $Z(\beta)$, imenujemo tudi statistična vsota.

Število konfiguracij zelo hitro narašča z velikostjo sistema. Poglejmo si na primer Isingov model, v katerem imamo sklopljenih N klasičnih spinov. Energija spinov je podana s $H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_{z,i} s_{z,j}$, kjer vsota teče le po naj-

bližjih sosedih $\langle i,j \rangle$. Posamezen spin lahko kaže dol, ($s_{z,i} = -\frac{1}{2}$), ali gor, ($s_{z,i} = \frac{1}{2}$). Če je sklopitev J pozitivna, je to klasičen model za feromagnet, ki ima v osnovnem stanju vse spine obrnjene v isto smer. V primeru negativnega J model ustreza antiferomagnetu. Vsak od spinov ima dve možni stanji, kar da 2^N konfiguracij. Če bi imeli računalnik, ki izračuna en člen v vsotah (2) v nanosekundi, potem v 24 urah lahko izračunamo vsoto za sistem velikosti $N \approx \log_2 \frac{24 \text{ h}}{1 \text{ ns}} \approx 46$. Vsoti (2) je torej praktično nemogoče izračunati za mezoskopske in makroskopske sisteme, saj potreben čas narašča eksponentno z velikostjo sistema.

Zatečemo se lahko k približnemu algoritmu. V vsotah (2) seštejemo samo obvladljivo število, $n \ll 2^N$, naključno izbranih konfiguracij $\mathbf{x}_i$. Tak algoritem, ki temelji na naključnem vzorčenju konfiguracij, je učinkovit pri dovolj visokih temperaturah, kjer je verjetnost (1) za vse konfiguracije podobna. Pri nizkih temperaturah pa je pri večini konfiguracij verjetnost (1) zelo majhna, zato tiste konfiguracije, ki znatno prispevajo k vsotama (2), večinoma zgrešimo in napaka močno naraste.

Metropolisov algoritem

Pri nizkih temperaturah bi bilo torej bolje izbirati konfiguracije sistematično. Če bi namesto popolnoma naključne izbire, kjer je verjetnost, da izžrebamo konfiguracijo, enaka za vse konfiguracije, žrebali konfiguracije z verjetnostjo (1), bi ustrezno vzorčili konfiguracije tudi pri nizkih temperaturah. Nicholas Metropolis s sodelavci [1] je že daljnega leta 1953 odkril učinkovit algoritem za žrebanje konfiguracij z verjetnostjo (1).

Algoritem temelji na posnemanju časovnega razvoja realnega sistema, ki ga v termostatu držimo pri konstantni temperaturi. Za ilustracijo si pogledjmo en sam Isingov spin. Energiji konfiguracij naj bosta različni, $E_{\uparrow} = H(\uparrow) \neq E_{\downarrow} = H(\downarrow)$. Čas, ki ga spin preživi v posamezni konfiguraciji, je sorazmeren z verjetnostjo (1), da ga ob poljubnem času najdemo v tej konfiguraciji. Računalniška simulacija poteka po korakih. Mislimo si, da posamezen korak ustreza nekemu fiktivnemu času Δt . Poskrbeti moramo, da bo število korakov, ko bo spin v konfiguraciji $\uparrow$, sorazmerno z $e^{-\beta E_{\uparrow}}$ in število korakov, ko bo spin v konfiguraciji $\downarrow$, sorazmerno z $e^{-\beta E_{\downarrow}}$.

Postopek je sledeč: Recimo, da je $\Delta E = E_{\uparrow} - E_{\downarrow} \geq 0$. Če je v danem koraku spin v konfiguraciji z večjo energijo (v našem primeru $\uparrow$), ga obrnemo v konfiguracijo z manjšo energijo. Če pa je spin v konfiguraciji z nižjo energijo, ga obrnemo v konfiguracijo z večjo energijo le z verjetnostjo $w(\downarrow \rightarrow \uparrow) = e^{-\beta \Delta E}$. Stohastično zaporedje konfiguracij, ki ga dobimo s tem postopkom, imenujemo veriga Markova.¹ Razmerje števila posameznih konfiguracij v verigi je:

$$\frac{n_{\uparrow}}{n_{\downarrow}} = \frac{e^{-\beta \Delta E}}{1} = e^{\beta(E_{\downarrow} - E_{\uparrow})}, \quad (3)$$

in ustreza Boltzmannovi porazdelitvi po energiji konfiguracij. Postopek pravzaprav temelji na izbiri razmerja verjetnosti za prehod med dvema stanjema [1],

$$\frac{w(\downarrow \rightarrow \uparrow)}{w(\uparrow \rightarrow \downarrow)} = \frac{e^{-\beta \Delta E}}{1} = \frac{n_{\uparrow}}{n_{\downarrow}}, \quad (4)$$

ki je enako razmerju (3).

Za sisteme z več kot dvema konfiguracijama tvorimo verigo Markova dolžine L , $\{\mathbf{x}_i\}_L$, podobno kot v gornjem primeru. Recimo, da je sistem v konfiguraciji $\mathbf{x}_i$. Izberemo neko novo poskusno konfiguracijo $\mathbf{x}'$. Sledečo konfiguracijo v verigi, $\mathbf{x}_{i+1}$, postavimo na $\mathbf{x}'$ z verjetnostjo

$$w(\mathbf{x}_i \rightarrow \mathbf{x}') = \min\{1, e^{-\beta \Delta E}\}, \quad \Delta E = H(\mathbf{x}') - H(\mathbf{x}_i), \quad (5)$$

oziroma na stari $\mathbf{x}_i$ z verjetnostjo $1 - w(\mathbf{x}_i \rightarrow \mathbf{x}')$. Očitno je, da sprejmemo vse poskusne konfiguracije, pri katerih je sprememba energije, ΔE , negativna, tiste s pozitivno spremembo pa le včasih.

Če ima način izbire novih konfiguracij lastnost, da lahko v končnem številu korakov pridemo iz poljubne konfiguracije v katero koli drugo konfiguracijo, potem velja, da se relativna pogostnost posamezne konfiguracije v

¹Primer verige Markova, ki je najbrž bralcu bolj domač, je naključni sprehod po celih številih v eni dimenziji. V vsakem koraku se pomaknemo za ± 1 z enako verjetnostjo. Zaporedje dobljenih števil je tudi veriga Markova.

verigi Markova asimptotsko približuje Boltzmannovi porazdelitvi po energijah konfiguracij, ko se dolžina verige L povečuje čez vse meje [4]

$$P_L(\mathbf{x}) = \frac{n_{\mathbf{x}}}{L} \xrightarrow{L \rightarrow \infty} P(\mathbf{x}), \quad (6)$$

kjer $n_{\mathbf{x}}$ šteje, kolikokrat se ponovi neka konfiguracija $\mathbf{x}$ v dani verigi. Ker je relativna pogostnost posamezne konfiguracije približno Boltzmannova, lahko računanje termodinamskih povprečnih vrednosti (2) v približku nadomestimo kar z vsoto po verigi

$$\bar{A} = \frac{1}{L} \sum_{\{\mathbf{x}_i\}_L} A(\mathbf{x}_i) \xrightarrow{L \rightarrow \infty} \langle A \rangle. \quad (7)$$

Za praktično uporabo je pomembno, kako hitro se z naraščajočim L vsota (7) približuje termodinamskemu povprečju. Izkaže se, da na hitrost konvergence zelo vpliva način izbire poskusnih konfiguracij $\mathbf{x}'$. Na primer, poskusne konfiguracije bi lahko izbirali popolnoma naključno. Pri nizkih temperaturah bi prej ali slej naleteli na neko konfiguracijo $\mathbf{x}$ s sorazmerno nizko energijo. Ker bi imela večina naključno izbranih konfiguracij, $\mathbf{x}'$, znatno višjo energijo, bi bila verjetnost za prehod v novo konfiguracijo (5) večinoma blizu 0 in bi potrebovali veliko korakov, da bi algoritem sploh zapustil konfiguracijo $\mathbf{x}$.

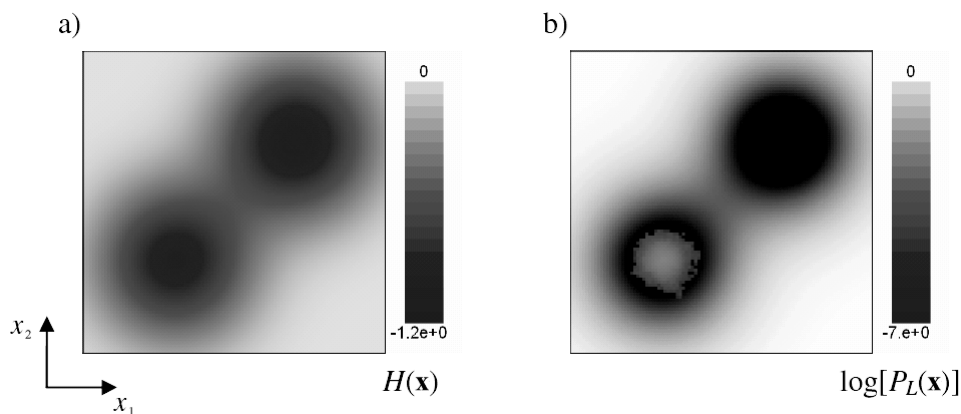
Navdih za učinkovit način izbire novih konfiguracij spet najdemo v časovnem razvoju realnega sistema. V originalnem članku [1], kjer so obravnavali delce v škatli s potencialom med njimi, so novo poskusno konfiguracijo določili tako, da so v trenutni konfiguraciji malo premaknili enega od delcev vzdolž naključno izbrane smeri. Pri Isingovem modelu z N spini pa lahko tvorimo novo poskusno konfiguracijo tako, da obrnemo samo enega od spinov v trenutni konfiguraciji. Energija nove konfiguracije se zato le malo razlikuje od energije trenutne konfiguracije, zato je verjetnost za prehod v novo konfiguracijo (5) tudi pri povečanju energije znatna in algoritem hitro preskakuje med konfiguracijami tudi pri nižjih temperaturah.

Težave z ergodičnostjo Metropolisovega algoritma

Metropolisov algoritem si torej lahko predstavljamo podobno kot naključni sprehod po prostoru konfiguracij. Izžrebane korake, ki peljejo k nižji energiji, vedno sprejmemo, korake k višji energiji pa le včasih. Tak sprehod vedno pripelje v bližino nekega minimuma energije $H_{\min}$. Algoritem se nato „sprehaja“ pretežno po konfiguracijah v okolici tega minimuma, katerih energija $H(\mathbf{x})$ ni večja od $H_{\min}$ za bistveno več kot termično energijo, $\beta^{-1} = k_B T$.

Kadar je sistem tak, da ima energija samo en minimum, lokalizacija „sprehajanja“ okoli minimuma ne povzroča težav. Le-te se pojavijo, kadar ima

energija več minimumov. Pri Isingovem modelu z N spini prostor konfiguracij predstavljajo oglišča hiperkocke v N dimenzijah. Ker si je sprehod po takšnem prostoru težko predstavljati, se zato za ilustracijo zatečemo k preprostemu dvodimenzionalnemu primeru z dvema diskretnima prostostnima stopnjama x_1 in x_2 . $H(\mathbf{x})$ si v tem primeru lahko predstavljamo kot pokrajino s kotlinami (slika 1a), med katerimi so hribi in prelazi. Za prehajanje med kotlinami mora algoritem zlesti čez neki prelaz oziroma energijsko zapreko. Kadar je razlika med energijama na prelazu in v kotlini veliko večja kot termična energija, je za prehod (zaradi majhne verjetnosti zaporednih korakov navzgor) treba veliko več korakov, kot jih je dejansko mogoče izvesti v razumnem času. Vsota (7) zato predstavlja termodinamsko povprečje le znotraj ene kotline, ki je poleg vsega lahko le lokalni minimum (slika 1b). Pravimo, da algoritem ni ergodičen, saj lahko zgreši vse konfiguracije v sosednjih kotlinah, kljub temu da imajo le-te večjo ali enako Boltzmannovo utež (1).



Slika 1. Ilustracija neergodičnosti Metropolisovega algoritma. V energijski pokrajini z dvema minimumoma (a) se pri nizkih temperaturah ($\beta = 40$) algoritem lahko „ujame“ v okolici plitvejšega minimuma (b). Konfiguracije iz globalnega minimuma zato manjkajo v verigi Markova.

Oblika energijske pokrajine z več kot enim minimumom je značilna za sisteme z nezveznimi faznimi prehodi, kot so na primer modeli realnih plinov, in za sisteme, ki imajo vgrajen nered, kot so na primer spinska stekla. Za simulacije v teh sistemih je treba Metropolisov algoritem nadgraditi.

V literaturi najdemo veliko različnih nadgradenj. Nekatere temeljijo na posebnih načinih izbire poskusnih konfiguracij. Tako so koraki v energijski pokrajini dovolj dolgi, da je možno preskočiti energijske zapreke. Način izbire je zato odvisen od detajlov funkcionala $H(\mathbf{x}_i)$. V nadaljevanju o teh ne bom več razpravljal. Bolj splošne so nadgradnje, ki ne temeljijo na

posebnem načinu izbire poskusnih konfiguracij. Nekatere od teh bom orisal v nadaljevanju.

Izboljšave Metropolisovega algoritma

Simulirano hlajenje

Ena starejših metod, ki nekoliko zmanjša težave z neergodičnostjo, se imenuje simulirano hlajenje [3]. Standardno Metropolisovo simulacijo začnemo pri visoki temperaturi, nato pa v toku simulacije temperaturo znižujemo do končne temperature, pri kateri želimo izračunati termodinamske količine. Pri končni temperaturi nato izvedemo standardno simulacijo, pri kateri „izmerimo“ termodinamska povprečja. Počasno zniževanje temperature zmanjša možnost, da se ujamemo v lokalne minimume energije, do katerih pride pri visokih energijah, ne odpravi pa težav v primerih, kjer imamo v energijski pokrajini več termodinamsko enakovrednih kotlin. Simulacijo lahko sicer večkrat ponovimo in jo tako končamo v različnih kotlinah, vendar relativne teže konfiguracij, ki pripadajo različnim kotlinam, ne moremo določiti.

Kadar je končna temperatura dovolj nizka, je verjetnost, da simulacija konča v konfiguraciji z najnižjo energijo, zadosti velika, da to metodo lahko uporabimo za optimizacijo oziroma iskanje osnovnih stanj. Optimizacija je bila tudi osnovna motivacija za vpeljavo te metode [3].

Metoda razširjenih ensemblov

Metoda, ki jo imenujejo tudi simulirano temperiranje, je sorodna simuliranemu hlajenju. Ensemble konfiguracij razširimo tako, da inverzno temperaturo β (lahko tudi kak drug zunanji parameter) obravnavamo kot dodatno prostostno stopnjo [5]. Izberemo množico diskretnih vrednosti inverznih temperatur, ki je urejena po velikosti $\{\beta_j\}$. Konfiguracije v razširjenem sistemu so določene s parom: $(\mathbf{x}_i, \beta_j)$, energijo pa definiramo kot:

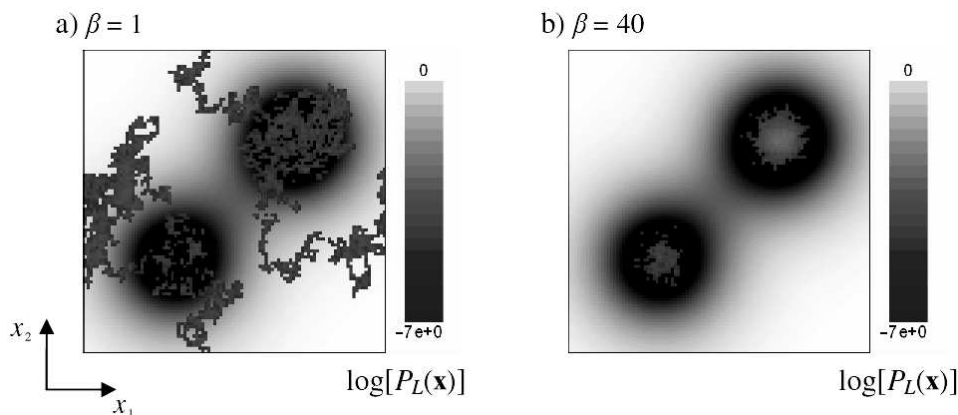
$$H_{RE}(\mathbf{x}_i, \beta_j) = \beta_j H(\mathbf{x}_i) + \eta_j, \quad (8)$$

kjer so η_j konstante, ki jih moramo še določiti. V razširjenem ensembli definiramo še razširjeno statistično vsoto

$$Z_{RE} = \sum_j \sum_i e^{-H_{RE}(\mathbf{x}_i, \beta_j)} = \sum_j e^{-\eta_j} \sum_i e^{-\beta_j H(\mathbf{x}_i)} = \sum_j e^{-\eta_j} Z(\beta_j), \quad (9)$$

kjer je $Z(\beta_j)$ statistična vsota osnovnega sistema.

Na osnovi razširjene statistične vsote po standardnem Metropolisovem algoritmu tvorimo razširjeno verigo Markova, pri čemer razširjene poskusne



Slika 2. Ilustracija metod razširjenega ensembela in vzporednih verig. Veriga Markova pri višji temperaturi (a) poskrbi, da se preišče ves fazni prostor, zato pri nizkih temperaturah (b) algoritem pravilno vzorči konfiguracije v obeh minimumih.

konfiguracije vsebujejo ali novo konfiguracijo $\mathbf{x}'$ ali novo inverzno temperaturo β_j . Vidimo, da je razširjena statistična vsota sestavljena iz statističnih vsot osnovnega sistema pri različnih temperaturah $Z(\beta_j)$. Število konfiguracij v razširjeni verigi, ki pripadajo osnovni statistični vsoti z dano inverzno temperaturo β_j , bo torej za vsak β_j podobno, če izberemo

$$\eta_j = -\ln Z(\beta_j) = \beta_j F(\beta_j), \quad (10)$$

kjer je $F(\beta_j)$ prosta energija osnovnega sistema. Pogostnost konfiguracije $\mathbf{x}_i$ z izbrano inverzno temperaturo β_j pa bo sorazmerna Boltzmannovi uteži pri danem β_j . Razširjeno verigo Markova torej lahko razstavimo na posamezne verige, ki ustrezajo osnovnim statističnim vsotam $Z(\beta_j)$ pri izbranih inverznih temperaturah β_j .

Prednost opisanega algoritma je očitna. Med simulacijo bodo zaporedne vrednosti inverznih temperatur difundirale po množici $\{\beta_j\}$. To efektivno pomeni stohastično segrevanje in ohlajanje sistema, ki podobno kot pri simuliranem hlajenju prepreči ujetje v posamezne kotline energijske pokrajine. Ker pa je segrevanje in ohlajanje stohastično s točno znano porazdelitvijo verjetnosti po različnih inverznih temperaturah, je tudi relativna teža konfiguracij določena.

Seveda tudi metoda razširjenih ensemblov ni vedno tako učinkovita, kot se mogoče zdi na prvi pogled. Centralni problem, ki ga je treba rešiti, je izbira ustreznih vrednosti $\{\beta_j\}$ in določitev konstant η_j . Sosednje vrednosti β_j ne smejo biti preveč različne, sicer je verjetnost za preskok $\beta_j \rightarrow \beta_{j\pm 1}$ premajhna, da bi bilo v toku simulacije dovolj preskokov med inverznimi

temperaturami. Konstante η_j pa lahko določimo le iterativno, saj izraz (10) vsebuje na desni strani prosto energijo, ki je ne poznamo. Preden izvedemo daljšo simulacijo, med katero zajemamo termodinamske povprečne vrednosti, moramo izvesti več krajših simulacij. Med posameznimi simulacijami popravljamo vrednosti η_j tako, da se pogostnost konfiguracij približuje enakomerni porazdelitvi po $\{\beta_j\}$. Konvergenca η_j k vrednostim v izrazu (10) pa ni vedno zagotovljena v dosegljivem procesorskem času. Kadar nam uspe določiti vrednosti η_j , lahko z zvezo (10) izračunamo tudi odvisnost proste energije od temperature, ki je s standardnim Metropolisovim algoritmom ne moremo.

Metoda vzporednih verig

Tudi metoda vzporednih verig [2] temelji na simultani simulaciji pri več različnih temperaturah. Tokrat ensemble sestavimo iz množice enakih sistemov pri različnih inverznih temperaturah β_j . V vsakem sistemu tvorimo verigo Markova s standardnim Metropolisovim algoritmom. Sisteme sklopimo med seboj z občasnimi zamenjavami konfiguracij med sistemi z bližnjimi temperaturami. Izmenjava konfiguracij poskrbi, da nizkotemperaturne simulacije ne obtičijo v posameznih kotlinah. Simulacije pri višjih temperaturah namreč poskrbijo za prehode čez prelaze v energijski pokrajini.

Poglejmo si primer dveh enakih sistemov pri različnih temperaturah β_1 in β_2 . Verjetnost, da najdemo sistema v konfiguracijah $\{\mathbf{x}_{i_1}, \mathbf{x}_{i_2}\}$, je sorazmerna produktu posameznih verjetnosti (1):

$$\mathcal{P}(\{\mathbf{x}_{i_1}, \mathbf{x}_{i_2}\}) = P_1(\mathbf{x}_{i_1}) P_2(\mathbf{x}_{i_2}). \quad (11)$$

Enako velja za verjetnost, kjer sta konfiguraciji zamenjani, zato je razmerje verjetnosti:

$$r = \frac{\mathcal{P}(\{\mathbf{x}_{i_2}, \mathbf{x}_{i_1}\})}{\mathcal{P}(\{\mathbf{x}_{i_1}, \mathbf{x}_{i_2}\})} = \frac{P_1(\mathbf{x}_{i_2}) P_2(\mathbf{x}_{i_1})}{P_1(\mathbf{x}_{i_1}) P_2(\mathbf{x}_{i_2})} = e^{(\beta_1 - \beta_2)(H(\mathbf{x}_{i_1}) - H(\mathbf{x}_{i_2}))}. \quad (12)$$

Če v toku simulacije izmenjavo konfiguracij med sistemoma izvajamo z verjetnostjo r , bo porazdelitev po energijah konfiguracij znotraj posamezne verige Markova kljub izmenjavam ostala Boltzmannova tako kot pri standardnem Metropolisovem algoritmu.

Tudi pri tej metodi razlike med sosednjimi temperaturami ne smejo biti prevelike, sicer je verjetnost za izmenjavo konfiguracij premajhna. Veljati mora [2]:

$$\Delta\beta \approx \sqrt{\frac{k_B\beta^2}{c(\beta)N}}, \quad (13)$$

kjer je $c(\beta)$ specifična toplota, N velikost sistema in k_B Boltzmannova konstanta. Dobro je, da potreben razmik med inverznimi temperaturami pada le kot koren iz velikosti sistema, zato število potrebnih vzporednih verig ne raste prehitro s povečevanjem sistema. Ocena (13) tudi pove, da je v bližini zveznih faznih prehodov, kjer specifična toplota naraste, treba manjšati temperaturni razmik med sosednjimi verigami.

Lepa lastnost metode vzporednih verig v primerjavi z metodo razširjenih ensemblov je, da ni problemov s konvergenco, saj nima občutljivih prostih parametrov, ki bi jih morali določati iterativno. Izbira temperaturnega razmika (13) namreč ni tako kritična kot izbira konstant η_j pri metodi razširjenih ensemblov.

Metoda se zelo dobro obnese v neurejenih sistemih, kjer je v energijski pokrajini veliko kotlin s podobnimi energijami.

Multikanonične metode

Multikanonične metode so drugačne kot te, o katerih smo govorili do sedaj. Pri Metropolisovem algoritmu je težavno prehajanje prek sedel v energijskih pokrajinah pri nizkih temperaturah posledica hitrega padanja Boltzmannove porazdelitve z naraščajočo energijo. Prejšnje metode rešujejo to težavo s spreminjanjem inverzne temperature. Multikanonične metode pa temeljijo na zamenjavi Boltzmannove porazdelitve (1) s takšno, ki ne pada tako hitro.

Prva sta na to idejo prišla Berg in Neuhaus [6]. Namesto Boltzmannove verjetnosti (1) sta predlagala verjetnost, ki je sorazmerna z obratno vrednostjo gostote stanj,

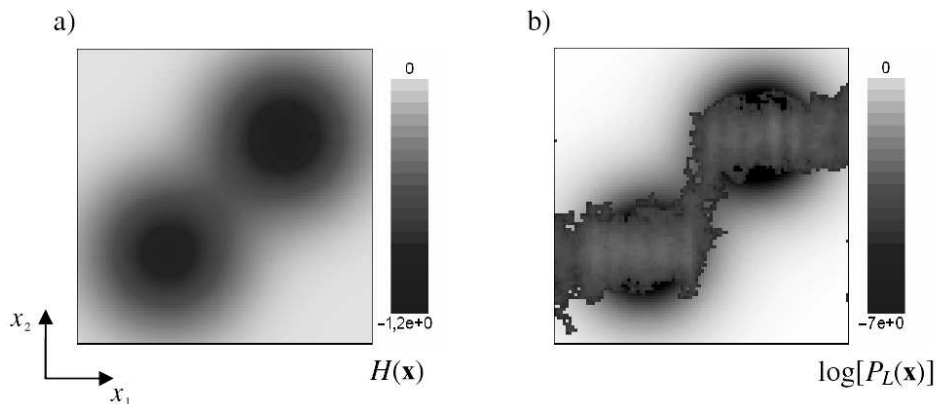
$$P_{MK}(\mathbf{x}_i) \propto \frac{1}{D(H(\mathbf{x}_i))}, \quad (14)$$

kjer je gostota stanj $D(E)$ določena kot število konfiguracij $\mathbf{x}$, za katere velja $E < H(\mathbf{x}) < E + dE$.

V multikanonični simulaciji uporabimo standardni Metropolisov algoritem, le da poskusno konfiguracijo sprejmemo z verjetnostjo, ki ustreza (14):

$$w(\mathbf{x}_i \rightarrow \mathbf{x}') = \min \left\{ 1, \frac{D(H(\mathbf{x}_i))}{D(H(\mathbf{x}'))} \right\}. \quad (15)$$

Relativna pogostnost posamezne konfiguracije v verigi Markova se zato asimptotsko približuje verjetnosti (14). Takšna porazdelitev ustreza enakomerni porazdelitvi po energijah konfiguracij, zato se algoritem ne ujame več v kotline v energijski pokrajini, saj so v verigi prisotna tudi stanja na prelazih.



Slika 3. Ilustracija ene od variant multikanoničnega algoritma. V energijski pokrajini z dvema minimumoma (a) generiramo verigo Markova z modificirano Boltzmannovo porazdelitvijo², ki zagotovi enakomerno porazdelitev po spremenljivki x_1 . Algoritem zato „zleze“ tudi prek sedla med minimumi (b), kar zagotovi ustrezno prisotnost konfiguracij obeh minimumov v verigi Markova tudi pri nizkih temperaturah.

Osnovna težava pri multikanoničnem algoritmu je določitev gostote stanj $D(E)$, ki je ne poznamo. Približek za $D(E)$ zato izračunamo iterativno z več zaporednimi simulacijami. Začnemo s poskusno gostoto stanj $D_0(E)$, ki je lahko kar konstantna. Na koncu k -te simulacije izračunamo histogram $h_k(E)$, ki je določen kot število konfiguracij $\mathbf{x}_i$ v verigi Markova, za katere velja $E < H(\mathbf{x}_i) < E + dE$. Iz histograma in stare gostote stanj $D_k(E)$ izračunamo nov približek gostote stanj $D_{k+1}(E)$. Postopek ustavimo, ko je histogram zadovoljivo ploščat v območju energij, ki nas zanima.

S končnim približkom za gostoto stanj $\tilde{D}(E)$ nato izvedemo daljšo simulacijo, v kateri zajemamo količine, ki nas zanimajo. Pri izračunu približkov termodinamskih povprečij moramo upoštevati uporabljeno verjetnost za posamezno konfiguracijo v verigi Markova $\{\mathbf{x}_i\}_L$:

$$\overline{A} = \frac{\sum_{\{\mathbf{x}_i\}_L} A(\mathbf{x}_i) \tilde{D}[H(\mathbf{x}_i)] e^{-\beta H(\mathbf{x}_i)}}{\sum_{\{\mathbf{x}_i\}_L} \tilde{D}[H(\mathbf{x}_i)] e^{-\beta H(\mathbf{x}_i)}}. \quad (16)$$

Vidimo, da iz ene same simulacije lahko izračunamo približke termodinamskih povprečij za več različnih temperatur. Pri tem moramo paziti, da se ob-

²Izberemo verjetnost: $P_{MK}(x, y) \propto \frac{e^{-\beta H(x, y)}}{\int e^{-\beta H(x, y)} dy}$. Ker integrala ne poznamo vnaprej, moramo $P_{MK}(x, y)$ določiti iterativno.

močje energij multikanonične simulacije prekriva z območjem energij ustrezne Boltzmannove porazdelitve.

Podobno kot pri metodi razširjenih ensemblov je tudi pri multikanonični metodi konvergenca pri določanju približka za gostoto stanj lahko resen problem. Metoda zato ne deluje dobro v vseh primerih. Izkazalo se je, da se zelo dobro obnese v sistemih, ki imajo nezvezne fazne prehode, kar pomeni le nekaj podobnih minimumov v energijski pokrajini, slabo pa v neurejenih sistemih, ki imajo v energijski pokrajini veliko kotlin s podobnimi energijami [2, 6].

Metodo se da posplošiti tudi na drugačne porazdelitve. Namesto enakomerne porazdelitve histograma po energiji lahko zahtevamo enakomerno porazdelitev po parametru urejenosti, gostoti ali kakšni drugi količini.

Sklep

Enostaven Metropolisov algoritem je še vedno temelj simulacij v statistični fiziki. Težave z ergodičnostjo algoritma se da delno odpraviti z nadgradnjami. Najbolj pogoste sem opisal v tem članku. Kljub temu da nobena od nadgradenj, opisanih v tem članku, ne temelji na posebnostih kakšnega izbranega problema, pa nobena ni univerzalna. Tako je za sisteme z nezveznimi faznimi prehodi najbolj primerna multikanonična metoda, za neurejene sisteme pa metoda paralelnih verig in simulirano temperiranje. Vse metode pa so sorazmerno uspešne pri iskanju konfiguracij, ki ustrezajo globalnemu minimumu energije, kar je še posebej zanimivo za računanje konformacij biološko zanimivih proteinov.

LITERATURA

- [1] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller in E. Teller, J. Chem. Phys. **21** (1953), 1087.
- [2] Y. Iba, Int. J. Mod. Phys. C **12** (2001), 623.
- [3] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt in M. P. Vecchi, Science **220** (1983), str. 671–680.
- [4] K. Binder in D. W. Heerman, *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg 1992.
- [5] A. P. Lyubartsev, A. A. Martsinovski, S. V. Shevkunov in P. N. Vorontsov-Velyaminov, J. Chem. Phys. **96** (1992), 1776.
- [6] B. A. Berg in T. Neuhaus, Phys. Rev. Lett. **68** (1992), 9.