

Shortcut to classical MC(Monte Carlo) calculations

Masahiro Yamamoto

*Department of Energy and Hydrocarbon Chemistry,
Graduate School of Engineering, Kyoto University, Kyoto 606-8501, Japan*

(Dated: December 15, 2003)

I. REFERENCE

In this note we have learned from

- [1] Donald A. McQuarrie, *Statistical Mechanics* (University Science Books, Sausalito) 2000.
- [2] 久保亮五、大学演習 熱学・統計力学 裳華房 (1961)。
- [3] 上田 顕 計算物理入門-分子シミュレーションを中心に サイエンス社 (2001)。

II. ENSEMBLE

An ensemble is a collection of very large number of systems, say \mathcal{A} , each constructed to be a replica on a thermodynamic (macroscopic) level of the particular thermodynamic system of interest.

A. Microcanonical Ensemble

An isolated system (N, V , and E fixed) is equally likely to be in any of its $W(E)$ possible quantum states. (the principle of equal a priori probability)

$$\text{(quantum) } f(l) = \text{const} = \frac{1}{\sum_{E < E_l < E + \delta E} 1} \quad (1)$$

$$\text{(classical) } f(P) = \text{const} = \frac{1}{\int_{E < H < E + \delta E} d\Gamma} \quad (2)$$

$$d\Gamma = d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \dots d\mathbf{q}_N d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{p}_N \quad (3)$$

The thermal average is given by

$$A_{obs} = \bar{A} = \int A(P) f(P) d\Gamma \quad (4)$$

$$= \frac{\int A \delta(H - E) d\Gamma}{\int \delta(H - E) d\Gamma} \quad \text{(classical)} \quad (5)$$

$$= \sum_l A_l f(l) = \sum_l \langle l | A | l \rangle f(l) \quad \text{(quantum)} \quad (6)$$

Now we define the number of accessible quantum states under the external force parameter x

$$W(E, \delta E, N, V, x) = \sum_{E < E_l(N, V, x) < E + \delta E} 1, \quad \text{(quantum)} \quad (7)$$

$$W(E, \delta E, N, V, x) = \frac{\int_{E < H(N, V, x) < E + \delta E} d\Gamma}{h^{3(N_A + N_B + \dots)} N_A! N_B! \dots} \quad (8)$$

$$N = N_A + N_B + \dots \quad (9)$$

The entropy of the system is given by

$$S(E, N_A, N_B, \dots, V, x) = k \log W(E, \delta E, N, V, x) \quad (10)$$

Now we can define

$$\Omega_0(E, N, V, x) = \sum_{0 \leq E_l \leq E} 1 \quad (\text{quantum}) \quad (11)$$

$$\Omega_0(E, N, V, x) = \frac{1}{h^{3(N_A+N_B+\dots)} N_A! N_B! \dots} \int_{H \leq E} d\Gamma \quad (\text{classical}) \quad (12)$$

$$\Omega(E, N, V, x) = \frac{d}{dE} \Omega_0(E, N, V, x) \quad (13)$$

$$\Omega(E, N, V, x) \delta E = W(E, \delta E, N, V, x) \quad \text{for } \delta E \text{ is small.} \quad (14)$$

For example the N particles in the cubic box of a^3

$$W(E, \delta E) = \frac{1}{\Gamma(N+1)\Gamma(3N/2)} \left(\frac{2\pi m a^2}{h^2} \right)^{3N/2} E^{3N/2-1} \delta E \quad (15)$$

B. Canonical Ensemble

We enclose each system in a container of volume V with walls that are heat conducting but impermeable to the passage of molecules. The entire ensemble of systems is placed in a very large heat bath at temperature T . We can specify a state of the entire ensemble

StateNumber	1, 2, 3,	l ,	
Energy	E_1, E_2, E_3, \dots	E_l, \dots	(16)
Occupationnumber	a_1, a_2, a_3, \dots	a_l, \dots	

All the members of the ensemble is \mathcal{A} and the entire ensemble system is isolated from its surroundings by thermal insulation. 今、与えられた系と全く同じハミルトニアンで記述される \mathcal{A} 個の系 $1, 2, 3, \dots, \mathcal{A}$ からなる集団を考える。その中の a_1 個の系がエネルギー E_1 の状態 1 を、 a_2 個の系がエネルギー E_2 の状態 2 を... とする。

$$\sum_j a_j = \mathcal{A} \quad (17)$$

$$\sum_j a_j E_j = \mathcal{E} \quad (18)$$

We can apply the pinciple of equal a priori probabilities to this isolated system which has constant energy \mathcal{E} . The number of ways that any particular distribution of the a_j 's (系は巨視的なのでお互いに区別可能であるので。)

$$W(\mathbf{a}) = \frac{\mathcal{A}!}{a_1! a_2! a_3! \dots} = \frac{\mathcal{A}!}{\prod_k a_k!} \quad (19)$$

The oveall propability P_j that a system is in the j -th quantum state

$$P_j = \frac{\bar{a}_j}{\mathcal{A}} = \frac{1}{\mathcal{A}} \frac{\sum_{\mathbf{a}} W(\mathbf{a}) a_j(\mathbf{a})}{\sum_{\mathbf{a}} W(\mathbf{a})} \quad (20)$$

We can write

$$P_j = \lim_{a_j \rightarrow \infty} \frac{1}{\mathcal{A}} \frac{\sum_{\mathbf{a}} W(\mathbf{a}) a_j(\mathbf{a})}{\sum_{\mathbf{a}} W(\mathbf{a})} = \frac{1}{\mathcal{A}} \frac{W(\mathbf{a}^*) a_j^*}{W(\mathbf{a}^*)} = \frac{a_j^*}{\mathcal{A}} \quad (21)$$

where a_j^* is the value of a_j in that distribution that maximizes $W(\mathbf{a})$, that is, the most probable distribution. Using Lagrange's method of undetermined multipliers.

$$\frac{\partial}{\partial a_j} \left\{ \ln W(\mathbf{a}) - \alpha \sum_k a_k - \beta \sum_k a_k E_k \right\} = 0 \quad (22)$$

Using the Stirling's equation $\ln N! = N \ln N - N$, $\ln W = A \ln A - A - \sum_k a_k \ln a_k + A$, $A = const$.

$$-\ln a_j^* - \alpha - 1 - \beta E_j = 0, \quad \text{or} \quad a_j^* = e^{-\alpha'} e^{-\beta E_j} \quad \alpha' = \alpha + 1 \quad (23)$$

From Eq.17

$$\mathcal{A} = e^{-\alpha'} \sum_j e^{-\beta E_j} \quad (24)$$

$$P_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j}} \quad (\text{quantum}) \quad (25)$$

From the thermodynamic relation we can find

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (26)$$

The canonical partition function

$$Q(N, V, T) = \sum_j e^{-\beta E_j} \quad (\text{quantum}) \quad (27)$$

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{\prod N_A! h^{3N_A}} \int e^{-\beta H} d\Gamma \quad (\text{classical}) \quad (28)$$

$$P(d\Gamma) = \frac{1}{\prod N_A! h^{3N_A}} \frac{e^{-\beta H} d\Gamma}{Q(N, V, T)} \quad (\text{classical}) \quad (29)$$

Other important relations are

$$F = -k_B T \ln Q(N, V, T) \quad (30)$$

$$E = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} \quad (31)$$

$$S = k_B \ln Q(N, V, T) + k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} \quad (32)$$

C. Grandcanonical ensemble

In a grand canonical ensemble, each system is enclosed in a container whose walls are both heat conducting and permeable to the passage of molecules. 粒子数 N が各系で異なる \mathcal{A} 個の系からなる集団 (ENSEMBLE) を考える。For each value of N , there is a set of energy $\{E_{Nj}(V)\}$. a_{Nj} is the number of the systems in the ensemble that contains N molecules and are in the energy state j . Each value of N has a particular set of levels associated with it, so we first specify N and then j . The set of occupation numbers $\{a_{Nj}\}$ is a distribution. By the postulate of equal a priori probabilities,

$$\sum_N \sum_j a_{Nj} = \mathcal{A} \quad (33)$$

$$\sum_N \sum_j a_{Nj} E_{Nj} = \mathcal{E} \quad (34)$$

$$\sum_N \sum_j a_{Nj} N = \mathcal{N} \quad (35)$$

For any possible distribution, the number of states is given by

$$W(\{a_{Nj}\}) = \frac{\mathcal{A}!}{\prod_N \prod_j a_{Nj}!} \quad (36)$$

In the same way as canonical ensemble, the most probable distribution is

$$a_{Nj}^* = e^\alpha e^{-\beta E_{Nj}(V)} e^{-\gamma N} \quad (37)$$

From the thermodynamics,

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (38)$$

$$\gamma = -\frac{\mu}{k_B T} \quad (39)$$

The probability P_{Nj} is

$$P_{Nj}(V, T, \mu) = \frac{a_{Nj}^*}{\mathcal{A}} = \frac{e^{-\beta E_{Nj}(V)} e^{-\gamma N}}{\sum_N \sum_j e^{-\beta E_{Nj}(V)} e^{-\gamma N}} \quad (40)$$

The grand canonical partition function is

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_N \sum_j e^{-E_{Nj}(V)/k_B T} e^{\mu N/k_B T} \quad (41)$$

The thermodynamic properties is related to

$$pV = k_B T \ln \Xi \quad (42)$$

$$S = k_B \ln \Xi + k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{V, \mu} \quad (43)$$

$$N = k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{V, T} \quad (44)$$

The above can be generalised to the many particles system

$$P_{Nj} = \frac{e^{-\beta(E_{Nj} - \sum N_A \mu_A)}}{\Xi} \quad (\text{quantum}) \quad (45)$$

$$\Xi = \sum_{N_A=0}^{\infty} \sum_{N_B=0}^{\infty} \dots e^{-\beta(E_{Nj} - \sum N_A \mu_A)} \quad (\text{quantum}) \quad (46)$$

$$P(N, d\Gamma) = \frac{1}{\prod N_A! h^{3N_A}} \frac{e^{-\beta(H - \sum N_A \mu_A)} d\Gamma}{\Xi} \quad (\text{classical}) \quad (47)$$

$$\Xi = \sum_{N_A=0}^{\infty} \sum_{N_B=0}^{\infty} \dots \frac{1}{\prod N_A! h^{3N_A}} \int e^{-\beta(H - \sum N_A \mu_A)} d\Gamma \quad (\text{classical}) \quad (48)$$

If the Hamiltonian of the system can be described as

$$H = \sum_{i=1}^{N_A} \frac{\mathbf{p}_{A,i}^2}{2m_{A,i}} + \sum_{i=1}^{N_B} \frac{\mathbf{p}_{B,i}^2}{2m_{B,i}} + \dots + U(\{\mathbf{r}_i\}) \quad (49)$$

, then the momentum part in the classical form can be calculated using the relation

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (50)$$

$$\begin{aligned} K &= \int d\mathbf{p}_{A,1} e^{-\frac{\beta \mathbf{p}_{A,1}^2}{2m_A}} \int d\mathbf{p}_{A,2} e^{-\frac{\beta \mathbf{p}_{A,2}^2}{2m_A}} \dots \int d\mathbf{p}_{A,N_A} e^{-\frac{\beta \mathbf{p}_{A,N_A}^2}{2m_A}} \int d\mathbf{p}_{B,1} e^{-\frac{\beta \mathbf{p}_{B,1}^2}{2m_B}} \int d\mathbf{p}_{B,2} e^{-\frac{\beta \mathbf{p}_{B,2}^2}{2m_B}} \dots \int d\mathbf{p}_{B,N_B} e^{-\frac{\beta \mathbf{p}_{B,N_B}^2}{2m_B}} \dots \\ &= \left[\frac{2\pi m_A}{\beta} \right]^{3N_A/2} \left[\frac{2\pi m_B}{\beta} \right]^{3N_B/2} \dots \end{aligned} \quad (51)$$

$$\Xi = \sum_{N_A=0}^{\infty} \sum_{N_B=0}^{\infty} \dots \left(\prod_{\alpha=A,B,\dots} \frac{\exp(\beta \mu_{\alpha} N_{\alpha})}{N_{\alpha}! \Lambda_{\alpha}^{3N_{\alpha}}} \right) \int \exp[-\beta U(N)] d\mathbf{r}^N \quad (52)$$

$$\Lambda_{\alpha} = h \sqrt{\frac{\beta}{2\pi m_{\alpha}}} \quad (53)$$

If we can average the momentum space and we can define the probability w_i that the system is in the i state

$$\begin{aligned} w_i(\mathbf{r}^N) &\equiv \frac{1}{\Xi} \frac{1}{\prod N_\alpha! h^{3N_\alpha}} \int d\mathbf{p}_{A,1} e^{-\frac{\beta \mathbf{p}_{A,1}^2}{2m_A}} \int d\mathbf{p}_{A,1} e^{-\frac{\beta \mathbf{p}_{A,1}^2}{2m_A}} \cdots \exp[-\beta U(N) + \beta \sum N_\alpha \mu_\alpha] d\mathbf{r}^N \\ &= \frac{1}{\Xi} \frac{1}{\prod N_\alpha! \Lambda_\alpha^{3N_\alpha}} \exp[-\beta U(N) + \beta \sum N_\alpha \mu_\alpha] d\mathbf{r}^N \end{aligned} \quad (54)$$

If we can scale

$$\mathbf{s}_{i\alpha} \equiv \frac{\mathbf{r}_{i\alpha}}{L_\alpha}, \quad \alpha = x, y, z \quad (55)$$

$$d\mathbf{r}_{i\alpha} = L_\alpha d\mathbf{s}_{i\alpha} \quad (56)$$

$$d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N = (L_x L_y L_z)^N ds_1 ds_2 \dots ds_N = V^N ds_1 ds_2 \dots ds_N \quad (57)$$

then we have

$$w_i(\mathbf{s}^N) = \frac{1}{\Xi} \frac{V^N}{\prod N_\alpha! \Lambda_\alpha^{3N_\alpha}} \exp[-\beta U(N) + \beta \sum N_\alpha \mu_\alpha] d\mathbf{r}^N \quad (58)$$

Markov chain
steady state probability

$$p_{ij} > 0 \quad (59)$$

$$\sum_j p_{ij} = 1 \quad (60)$$

principle of microscopic reversibility

$$\rho_i p_{ij} = \rho_j p_{ji} \quad (61)$$

Metropolis et al. [J. Chem. Phys. 21 (1953) 1087] proposed

$$p_{ij} = \begin{cases} \alpha_{ij} & (i \neq j, \text{ and } \rho_j/\rho_i \geq 1) \\ \alpha_{ij}\rho_j/\rho_i & (i \neq j, \text{ and } \rho_j/\rho_i < 1) \end{cases} \quad (62)$$

$$p_{ii} = 1 - \sum_{j(\neq i)} p_{ij} \quad (63)$$

And α_{ij} should satisfy

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (64)$$

$$\sum_j \alpha_{ij} = 1 \quad (65)$$

If we consider the move of a particle l (Energy is E_i) at \mathbf{r}_l to the new position is the $\mathbf{r}_l + \delta\mathbf{r}_l$ in the R region, we can define

$$\alpha_{ij} = 1/N_R \quad (66)$$

Here N_R is the total number that the particle can move in the R region.

In the general Metropolis routine,

- 1) Pick up a particle (sequential or random sampling)
- 2) move the particle to a point in the R region, the state is j
- 3) If $\rho'_j/\rho_i \geq 1$ accept this move.
- 4) If $\rho'_j/\rho_i < 1$, generate random number R_1 ($0 < R_1 < 1$)
when $\rho'_j/\rho_i \geq R_1$ accept this move.
when $\rho'_j/\rho_i < R_1$ reject this move.

III. CANONICAL METROPOLIS SAMPLING

(1) N 個の粒子から 1 個をランダム (あるいは 1 から N まで順番) に選び出す。その粒子の番号を i とし、その位置ベクトルを $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ とする。粒子 i を \mathbf{r}_i から $\mathbf{r}_i + \Delta\mathbf{r}_i$ へ移動する。変位ベクトル $\Delta\mathbf{r}_i = (\Delta x_i, \Delta y_i, \Delta z_i)$ は区間 (0,1) の一様乱数 ξ_x, ξ_y, ξ_z を用意し、

$$\Delta x_i = \delta(1 - 2\xi_x), \Delta y_i = \delta(1 - 2\xi_y), \Delta z_i = \delta(1 - 2\xi_z) \quad (67)$$

で与える。こうして \mathbf{r}_i を中心とし直交する 3 辺が x, y, z 座標軸に平行な、一辺が 2δ の立方体内に一様分布する点から点 $\mathbf{r}_i + \Delta\mathbf{r}_i$ をサンプルする。

(2) 粒子 i の移動後の系のポテンシャルエネルギーを U_k とする。

(i) $U_i > U_k$ であれば、状態 k を $n+1$ 回目の状態に採用し (3) へ跳ぶ。

(ii) $U_i < U_k$ であれば、区間 (0,1) の一様乱数 ξ が $\xi < \exp(-\beta[U_k - U_i])$ をみたせば、状態 k を $n+1$ 回目の状態として (3) へ跳ぶ。みたさなければ $n+1$ 回目の状態も i のままで (3) へ進む。

(3) $n \rightarrow n+1$ として (1) に戻る。

(i)(ii) をまとめて表せば $\xi < \min[1, \exp\{-\beta(U_k - U_i)\}]$ が成立したとき状態 k を $n+1$ 回目の状態とし、成立しなければ、 $n+1$ 回目の状態も i とする、ということになる。

このアルゴリズムでは状態 i から状態 k への遷移確率 P_{ik} は (1) 遷移先を選ぶ確率 A_{ik} (とおく) と、(2) 遷移するか否かを決める確率の積で与えられている。確率 A_{ik} は、体積 $(2\delta)^3$ の立方体内から 1 点を選ぶ確率であるが、 \mathbf{r}_i と $\mathbf{r}_i + \Delta\mathbf{r}_i$ はいずれもこの立方体内の点であるから、逆に状態 k にあるとき状態 i を遷移先を選ぶ確率とも等しい、つまり i, k に

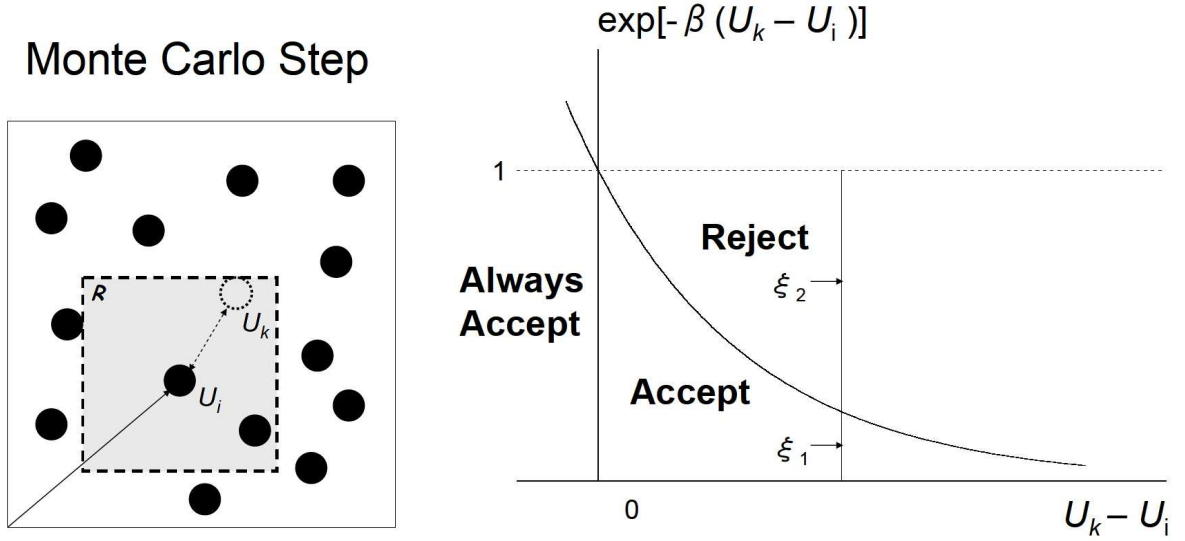


FIG. 1: Schematic diagram of MC step and the Metropolis routine

ついて対称 ($A_{ik} = A_{ki}$) となっているので式 (7.9) の右辺の分母分子で打ち消されていることを注意しておこう。・パラメータ δ のとりかたによって系の平衡状態への収束が異なる。経験的には粒子移動後の状態が採用される割合と棄却される割合が同程度になるようにとるとよいという。

この MC 法ではパラメータとして入力される粒子数 N , 体積 V , 温度 T が一定であるので NVT 集団の MC 法, 略して NVT -MC 法などと呼ばれる。また N 回のサンプリングをサンプリングの単位に選び、1 モンテカルロ (MC) 時間と呼び習わしている。

IV. GRAND CANONICAL METROPOLIS SAMPLING

多成分系で各相の間の相平衡が成立する条件は温度, 圧力とともに各成分の各相における化学ポテンシャルが等しいことである。 μVT -MC 法を用いると化学ポテンシャル μ の値が直接わかる。この MC 法では, 系の粒子数もゆらぐので, サンプリングの過程で系から粒子を除去したり, 挿入したりする。この方法では粒子密度の高い状態ではマルコフ状態を生成する効率が落ちる。このためさらに仮想粒子を導入するなどの工夫もなされている。

ここで強調しておきたいのは, 状態の出現確率を $w_i(\mathbf{s}^N)$ のように無次元化しておくこと, $w_i(\mathbf{r}^N)$ を用いるよりも, 遷移確率が容易に求められることである。

マルコフ連鎖の状態は粒子数 N と $3N$ 個の位置座標 (\mathbf{r}^N) によって指定される。状態 i から状態 k への遷移確率 P_{ik} を求めなければならない。状態 i において, 系は N 個の同種粒子からなり, その位置座標は (\mathbf{r}^N) であったとしよう。このときのポテンシャルエネルギーを $U_i(N) = U_i(\mathbf{r}^N)$ とおく。

定常分布が実現するために, 遷移確率 P_{ik} のみたすべき条件は詳細釣り合いの原理 $P_{ik}/P_{ki} = w_k/w_i$ であった。系のゆらぎには, 粒子の移動運動のほかに, 粒子数の増減があり, 遷移先の状態 k の候補として次の 3 通り (a-c) が考えられる。粒子数の増減は 1 個とする。

(a) 粒子数を 1 個増加する場合。

状態 i の N 個の粒子配置はそのままにし, ランダムに選んだ位置 \mathbf{r}_{N+1} に粒子を 1 個挿入する。この $(N+1)$ 粒子系のポテンシャルエネルギーを計算し $U_k(N+1)$ となった状態を状態 k とする。この状態の出現確率は

$$w_k(\mathbf{s}^{N+1}) = \frac{1}{\Xi} \frac{V^{N+1}}{(N+1)! \Lambda^{3(N+1)}} \exp[-\beta U_k(N+1) + \beta \mu(N+1)] \quad (68)$$

で与えられる。詳細釣り合いの原理を表す式は

$$\frac{P_{ik}}{P_{ki}} = \frac{w_k(\mathbf{s}^{N+1})}{w_i(\mathbf{s}^N)} = \frac{V}{(N+1)\Lambda^3} \exp\{\beta\mu - \beta[U_k(N+1) - U_i(N)]\} \quad (69)$$

である。これを用いてカノニカル分布の場合と同様にサンプリングする。

(b) 粒子数が 1 個減少する場合。

状態 i の N 個の粒子から 1 個をランダムに選んでとり除く. こうして粒子数 $N-1$, ポテンシャルエネルギー $U_k(N-1)$ の状態を状態 k とする. この状態の出現確率は

$$w_k(\mathbf{s}^{N-1}) = \frac{1}{\Xi} \frac{V^{N-1}}{(N-1)! \Lambda^{3(N-1)}} \exp[-\beta U_k(N-1) + \beta \mu(N-1)] \quad (70)$$

で与えられる. したがって

$$\frac{P_{ik}}{P_{ki}} = \frac{w_k(\mathbf{s}^{N-1})}{w_i(\mathbf{s}^N)} = \frac{N \Lambda^3}{V} \exp\{-\beta \mu - \beta [U_k(N-1) - U_i(N)]\} \quad (71)$$

によってサンプリングする.

(c) 粒子の移動. 状態 i の N 個の粒子からランダムに 1 個を選び, カノニカル分布の場合と同じ操作で移動させた状態を状態 k , ポテンシャルエネルギーを $U_k(N)$ とする.

$$\frac{P_{ik}}{P_{ki}} = \frac{w_k(\mathbf{s}^N)}{w_i(\mathbf{s}^N)} = \exp\{-\beta [U_k(N) - U_i(N)]\} \quad (72)$$

によってサンプリングする.

n 回目の状態が状態 i のとき, この 3 つの過程のうち

- (a) は確率 q
- (b) は確率 q
- (c) は確率 $(1-2q)$

で選択する. ここで過程 (a) と (b) は詳細釣り合いの原理をみたすように等確率 q にとってある. いずれの場合も, ξ を区間 $[0,1)$ の一様乱数として

$$\xi < \min[1, P_{ik}/P_{ki}] \quad (73)$$

が成立すれば, 状態 k を $(n+1)$ 回目の状態に採用し, 成立しなければ状態 i を再び採用する.

A. Electrolyte solution

多成分系として電解質水溶液の例を述べよう. 分子 A_{n_+}, B_{n_-} は電離すると電荷 Z_+ をもつ n_+ 個の正イオン A と, 電荷 Z_- をもつ n_- 個の負イオン B に解離するとする. 水の役割を誘電率 ϵ で表し, この系を 2 成分系にモデル化する. その水溶液は系全体として中性で

$$A_{n_+} + B_{n_-} \rightarrow n_+ A + n_- B, \quad n_+ Z_+ + n_- Z_- = 0 \quad (74)$$

中性を保つために, 系と質量源との粒子のやりとりは, つねに n_+ 個のイオン A と n_- 個のイオン B が組になって n ($\equiv n_+ + n_-$) 個ずつ増減することに注意されたい. 電解質の化学ポテンシャル μ は A, B 両イオンの化学ポテンシャル μ_+, μ_- を用いて

$$\mu = n_+ \mu_+ + n_- \mu_- \quad (75)$$

で与えられる.

マルコフ連鎖の状態 i において, 系は A イオン N_+ 個と B イオン N_- 個からなり, ポテンシャルエネルギーは $U_i(N) \equiv U_i(\mathbf{r}^{N_+}, \mathbf{r}^{N_-})$, ($N \equiv N_+ + N_-$) で与えられるとすれば, 状態 i の出現確率は,

$$w_i(\mathbf{s}^N) = \frac{1}{\Xi} \frac{1}{N_+! N_-!} \frac{V^N}{\Lambda_+^{3N_+} \Lambda_-^{3N_-}} \exp[-\beta U_i(N) + \beta N_+ \mu_+ + \beta N_- \mu_-] d\mathbf{r}^N \quad (76)$$

で与えられる.

3 通りの遷移先とその確率は次のようになる.

(a) 粒子数増加の場合.

遷移先の状態 k の系は $(N_+ + n_+)$ 個の正イオンと $(N_- + n_-)$ 個の負イオンから成る. その出現確率は

$$w_k(\mathbf{s}^{N+n}) = \frac{1}{\Xi} \frac{n_+!}{(N_+ + n_+)!} \frac{n_-!}{(N_- + n_-)!} \frac{V^{N+n}}{\Lambda_+^{3(N_++n_+)} \Lambda_-^{3(N_-+n_-)}} \exp[-\beta U_k(N+n) + \beta \mu_+(N_+ + n_+) + \beta \mu_-(N_- + n_-)] \quad (77)$$

ここで、 $n_{\pm}!$ はランダムに選んだ n_{\pm} 個の位置に挿入できる場合の数である。詳細つり合いの原理を表す式は

$$\begin{aligned} \frac{P_{ik}}{P_{ki}} &= \frac{w_k(\mathbf{s}^{N+n})}{w_i(\mathbf{s}^N)} \\ &= \frac{N_+!N_-!}{(N_+ + n_+)!(N_- + n_-)!} \frac{V^n}{\Lambda_+^{3n_+}\Lambda_-^{3n_-}} \exp\{\beta\mu - \beta[U_k(N+n) - U_i(N)]\} \\ &= \frac{N_+!N_-!}{(N_+ + n_+)!(N_- + n_-)!} \exp\{\beta\mu - \beta[U_k(N+n) - U_i(N)] + \ln[V^n/(\Lambda_+^{3n_+}\Lambda_-^{3n_-})]\} \end{aligned} \quad (78)$$

(b) 粒子数減少の場合.

遷移先の状態 k では正イオンが $(N_+ - n_+)$ 個, 負イオンが $(N_- - n_-)$ 個であるから, その出現確率は

$$w_k(\mathbf{s}^{N-n}) = \frac{1}{\Xi} \frac{n_+!}{(N_+ - n_+)!} \frac{n_-!}{(N_- - n_-)!} \frac{V^{N-n}}{\Lambda_+^{3(N_+ - n_+)}\Lambda_-^{3(N_- - n_-)}} \exp[-\beta U_k(N-n) + \beta\mu_+(N_+ - n_+) + \beta\mu_-(N_- + n_-)] \quad (79)$$

で与えられる. この式を用いると詳細釣り合いの原理を表す式は

$$\begin{aligned} \frac{P_{ik}}{P_{ki}} &= \frac{w_k(\mathbf{s}^{N-n})}{w_i(\mathbf{s}^N)} \\ &= \frac{N_+!N_-!}{(N_+ - n_+)!(N_- - n_-)!} \frac{\Lambda_+^{3n_+}\Lambda_-^{3n_-}}{V^n} \exp\{-\beta\mu - \beta[U_k(N-n) - U_i(N)]\} \\ &= \frac{N_+!N_-!}{(N_+ - n_+)!(N_- - n_-)!} \exp\{-\beta\mu - \beta[U_k(N-n) - U_i(N)] - \ln[V^n/(\Lambda_+^{3n_+}\Lambda_-^{3n_-})]\} \end{aligned} \quad (80)$$

で与えられる.

(c) 粒子移動の場合.

状態 i の全イオンからランダムにイオンを 1 個選び, プノニカル分布の場合と同じ操作で粒子を移動させた状態 k を遷移先の候補とする. 次式を用いて遷移先を決定する.

$$\frac{P_{ik}}{P_{ki}} = \exp\{-\beta[U_k(N) - U_i(N)]\} \quad (81)$$