

习题一：分子模拟算法

在课程学习中，我们已经了解到：一个巨大的体系，满足微正则分布（能量恒定），它的一个恒定体积和粒子数的子系统遵从的分布将会是正则分布。因此，理论上，我们可以通过分析一个巨大的微正则体系，然后关心其中一个子系统的行为，从而实现正则系综的模拟，但在实际计算中这显然是不划算的。实际上，我们可以用少数几个额外的自由度来（分布意义上等效）替代无穷自由度的“热浴”。下面考虑一个 N 粒子体系，外加两个自由度：(P_s, S)，整个系统的哈密顿量写成

$$H_N = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i S^2} + U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) + \frac{P_s^2}{2Q} + gkT \ln S$$

1. 将 g 视作常数，推导每个自由度的演化方程（这实际上是个理论力学的问题）；
2. 写出系统的微正则分布，将额外附加的自由度积分积掉，将会看到 g 取特定值时，实现了对实际关心的自由度的正则分布，并写出 $g = ?$ ，注意过程中需要用到 $\delta(f(s)) = \delta(s - s_0)/|f'(s_0)|$ ，这里 s_0 是 $f(s)$ 的唯一零点；

事实上，有了第一问的方程和第二问的理论保证，将可以实现一个正则系综的计算模拟算法，这便是最基础的 *Nosé - Hoover* 热耦合算法。

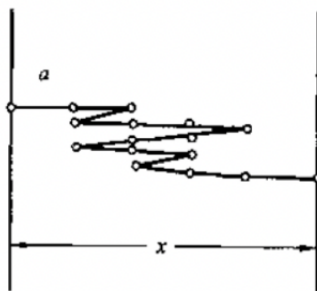
习题二：最大熵方法

熵在统计物理上的定义为： $S(X) = S[\rho(x|X)] \equiv - \int \rho(x|X) \ln \rho(x|X) dx$ ，这里 X 表示热力学参数， x 概括表示所有相空间自由度，玻尔兹曼常数取为 1， ρ 是分布函数。最大熵方法是指，我们可以通过对系统增加可验信息（约束）的条件下对熵做变分，来获得体系的平衡态分布函数（对应最大熵）。

1. 对于微正则系综，只需要考虑 $\delta S(E, V, N)/\delta \rho(x|E, V, N) = 0$ ，那么可以简单证明 $\rho_{eq}(x|E, V, N) = 1/\Omega(E, V, N)$ ，其中 $\Omega(E, V, N) = \int dx \delta(E - H(x))$ ，这即是等几率原理
2. 对于正则系统，体系有一个额外的约束 β （倒温度），此时应当考虑 $S - \lambda \beta$ 最大，或者， $\lambda \beta - S$ 最小，按照量纲， λ 有能量的量纲，写为 $E - TS$ 最小，此即自由能最小原理，试据此推导正则系综的分布函数（注意配分函数的引入需要借助于概率密度积分归一这个约束）

习题三：高分子模型

考虑微正则系综的橡皮带模型，一个一维链条由 n 个长度为 a 的链环沿着 x 轴，但可以重叠（如图），链条两个端点的距离为 x ，系统是孤立的，链环各种方位有相同的能量，证明： $x \ll na$ 时可以得到胡克定律。



习题四 正则系综下的吸附问题

1. 质量为 m 的 N 个粒子组成的理想气体，体积为 V ，温度为 T ，设粒子是不可分辨的，用经典近似下的配分函数求化学势 μ
2. 质量为 m 的 N 个粒子被面积为 A 的表面吸收，形成温度为 T 的二维气体，粒子的能量为 $\epsilon = \frac{p^2}{2m} - \epsilon_0$ ，其中 $p = (p_x, p_y)$ ， ϵ_0 为束缚能，计算该气体的化学势 μ
3. 温度为 T 时，被吸附的粒子和环境达到平衡。试求单位面积吸附的平均粒子数 n 。这时环境气体的压强为 p 。

习题五 双组分理想气体

体积为 V 的容器内有 a 、 b 两种单原子分子组成的混合理想气体，物质的量分别为 n_a 和 n_b ，温度为 T ，试用正则系综求气体的配分函数、物态方程、内能、熵和比热容。

习题六 极端相对论性气体

求由能量与动量关系为 $E=pc$ 的 N 个单原子分子所组成的极端相对论性气体的配分函数、物态方程、内能、熵和化学势。

习题七 巨正则系综

体积为 V 的容器中含有 N 个单原子分子组成的理想气体，试用巨正则系综证明一个小体积 v 内有 n 个粒子的概率符合泊松分布。