

四、经典统计的系综理论

1. 经典统计物理的基本概念

经典统计物理的基础是分子运动论，即认为热量在微观层面上的机制是分子热运动对应的动能，否定了特殊的能量形式“热能”的存在。当然，统计物理的理论框架不限于描述原子分子组成的体系。广义地说，统计物理是“多体的物理”，只要是存在相互作用的多体体系，原则上就可以运用统计物理的原则进行研究。对于热力学而言，统计物理是联系微观作用和宏观热力学性质的桥梁。

2. 微观状态的经典描写

子系是组成宏观物体的基本单元，如果子系有 r 个自由度，则需要 r 个广义坐标和相应的 r 个广义动量进行描写。

描述子系的变量张成的 $2r$ 维空间称为子相空间或者 μ 空间。对于有 N 个子系的体系， $s \equiv rN$ 个广义坐标和个广义动量张成的空间称为相空间或者 Γ 空间。

3. 统计性质和规律

宏观性质是可以直接或者间接通过宏观观测来确定的物理量，包括热力学变量（如密度、压强等）、热力学函数（内能、熵等）以及传统热力学中不出现的可观测量（如气体分子的速度分布、流体的密度涨落关联函数、磁系统的自旋密度涨落关联函数等）。统计物理的基本观点是：**宏观量是相应微观量的统计平均值**。宏观观测的特点是：空间尺度上宏观小、微观大，时间尺度上宏观短微观长，这样每一次宏观测量都对应于大量的存在涨落的微观态。

经典的力学规律的表述为在一定的初始条件下，某一时刻系统必然处于一个确定的运动状态，而统计规律表述为在一定的宏观条件下，某一时刻系统以一定的几率处于某一微观运动状态。系统宏观状态与微观状态之间的几率性产生的原因有：（1）有限的几个确定的宏观热力学量并不能完全确定数量巨大（ $\sim 10^{23}$ ）的微观状态数；（2）环境与系统不可避免地存在相互作用，从而导致微观状态出现随机性。需要强调的是，**联系宏观与微观的统计规律是基于微观运动力学规律的**，二者并非相互独立或者相互排斥。

4. 刘维尔方程

系统的某一个确定的微观状态对应于相空间中的一个点（**代表点**），系统微观状态随时间的变化遵从正则运动方程：

$$\begin{cases} \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \end{cases} \quad (i=1,2,\dots,s)$$

由该式决定的体系微观状态随时间的变化在相空间中所描绘的轨迹称为**相轨道**。

经过相空间中任何一点只能有一条相轨道，即在相空间中由不同初态出发的相轨道彼此间不可能相交。

在一定的宏观状态下，某一微观状态出现的几率是确定的： $\int f(q, p, t) dq dp = 1$

一个宏观量的值等于相应的系综平均： $\langle A(t) \rangle = \frac{\int A(q, p) f(q, p, t) dq dp}{\int f(q, p, t) dq dp}$

系综是假想的、和所研究的体系性质完全相同的、彼此独立、各自处于某一微观状态的大量系统的集合。

刘维尔定理可以表述为：系综的几率密度（或代表点密度）在运动中不变。刘维尔定理成立的条件是：系统是保守系，即哈密顿量不显含时间，并且要求在所考查的时间内系统不受外界作用的干扰。注意刘维尔定理的证明中只用到了正则运动方程，因此是力学定律的推论，所以单纯依靠刘维尔定理不能够得出描述宏观状态与微观状态之间联系的统计规律。

5. 各态历经

各态历经是只要系统演化无穷长时间，总有几率（无限接近）历经势能面上的所有点。玻尔兹曼试图把统计物理完全建立在力学的基础上，提出了各态历经假说：对于孤立的保守力学系统，只要时间足够长，从任一初态出发，都将经过能量曲面上的一切微观状态。如果该假说成立，则等几率原理或微正则系综的统计分布可以从刘维尔定理推导出来，并且可以证明力学量沿相轨道的长时间平均等于对微正则系综的系综平均。后来，埃伦菲斯特提出放松一些要求的准各态历经假说：一个力学系统在足够长时间的运动中，它的代表点可以无限接近于能量曲面上的任何点。但是这两个假说都被数学上证明是不成立的。

但是对于实际的宏观孤立系统，**各态历经**是实验中观测到的实际现象。目前的解释是实际的宏观系统不可能绝对“孤立”，总存在宏观上极其微弱的干扰，足以改变系统的微观状态，从而在很长时间内将代表点从原来的相轨道移到另一条相轨道上运动，从而在（微观上）足够长的时间内代表点历经了很多相轨道以跑遍所有微观态。各态历经保证了一个宏观热力学量的时间平均和系综平均相等。

6. 等几率原理

等几率原理表述为：对于处于平衡态下的孤立系，系统的各个可能的微观状态出现的几率相等。等几率原理目前还不能从理论上证明，但是基于等几率原理建立的平衡态统计理论及其一切推论都经受了实验的检验。

7. 经典微正则系综

由各态历经和等几率原理可以知道经典微正则系综的几率密度服从均匀分布。

8. 正则系综和巨正则系综

可以从微正则系综的结果推导得到玻尔兹曼分布。

三种系综在热力学极限下等价。

9. 热力学极限下三种系综的等效性

在热力学极限下，微正则系综、正则系综和巨正则系综三种系综是等价的。等价性体现在三方面：

- (1) 分别从三种系综出发所得到的热力学量的平均值相等；
- (2) 能量和粒子数涨落在热力学极限下都趋于零；
- (3) 几率分布在热力学极限下完全相同。

几点说明：

- (1) 处理具体问题时，在给定体系的物理特征许可的情况下，原则上可以选择任何一种系综进行计算。
- (2) 宏观系统的粒子数是摩尔量级，趋近于热力学极限，因此三种系综的等价性对于宏观系统是有保证的。
- (3) 把统计系综理论外推到小系统需要非常小心，不满足热力学极限条件时，三个系综给出的结果往往不一样。

10. 分子模拟方法

算法目的

正则系综配分函数 $Z = \frac{1}{N!h^{dN}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta E(\bar{r}^N, \bar{p}^N)) d\bar{r}^N d\bar{p}^N$

热力学量系综平均 $\langle A \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta E(\bar{r}^N, \bar{p}^N)) A(\bar{r}^N, \bar{p}^N) d\bar{r}^N d\bar{p}^N}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta E(\bar{r}^N, \bar{p}^N)) d\bar{r}^N d\bar{p}^N}$

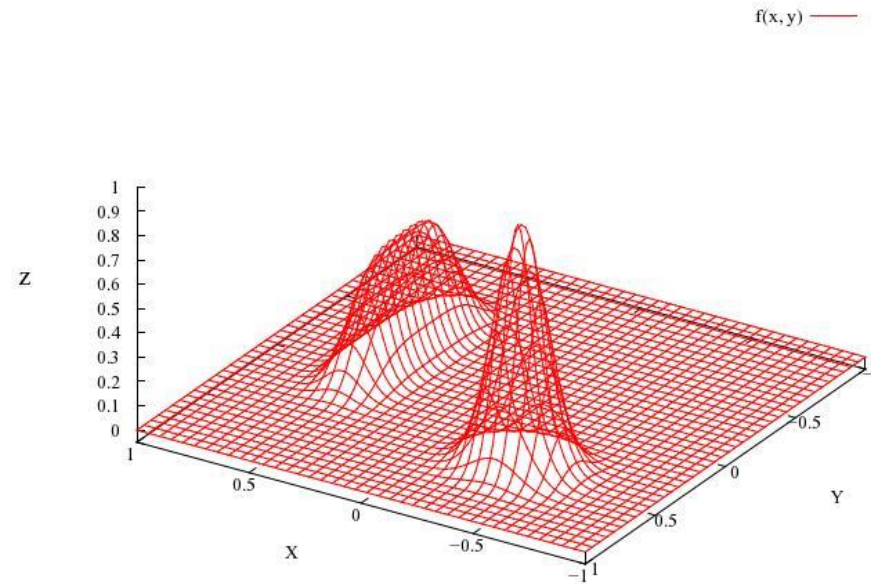
如果直接把空间离散化求积分，即使 A 与 \bar{p}^N 不相关，对于 m 个离散化格点， N 个粒子，

计算量也有 m^{dN} 。所以穷举所有可能性的做法是行不通的，因此要进行重要性采样。

重要性采样

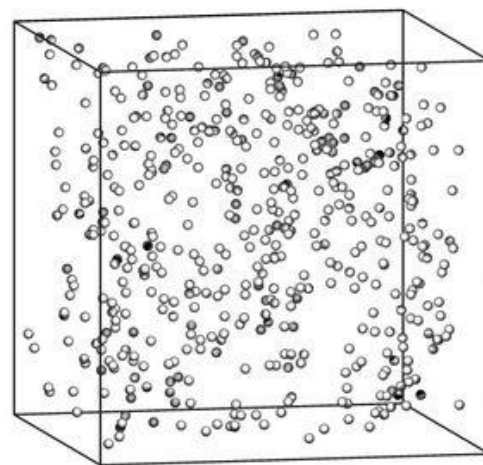
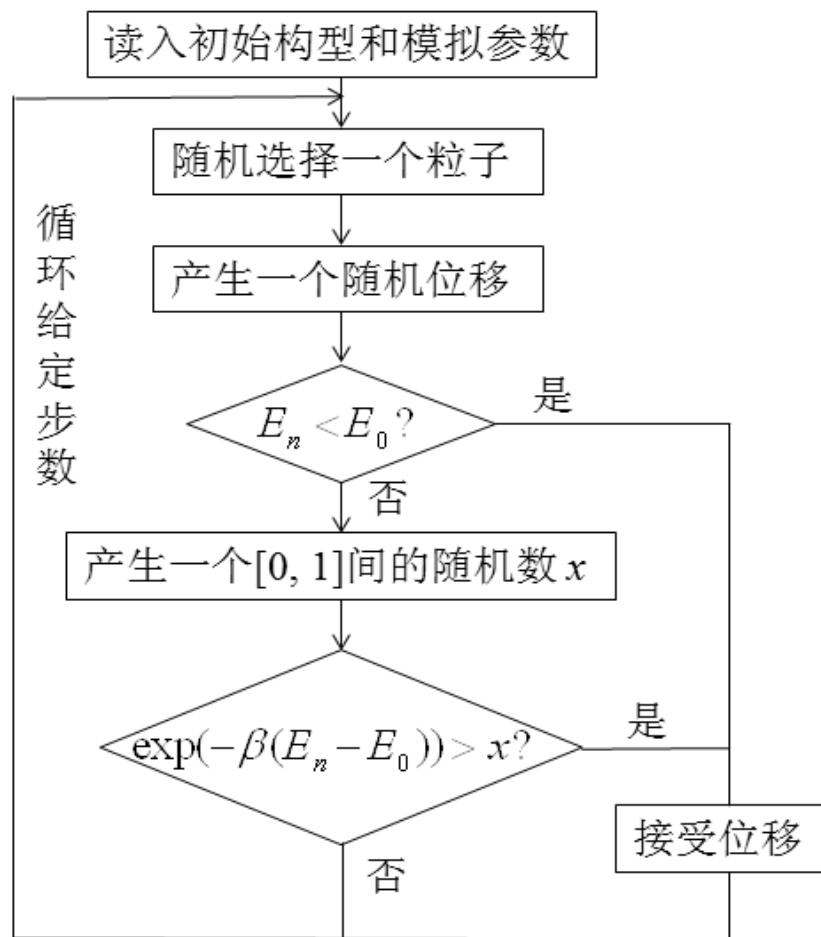
在可遍历的积分空间有限的情况下进行随机采样。采样点尽量选在对积分贡献很大的点，而大量对积分贡献很小的点即使不被采样也不会造成太大的误差。

重要性采样



- Monte Carlo 方法对 Boltzmann 分布进行重要性采样
- Metropolis et al.: Instead of choosing configurations randomly, then weighting them with $\exp(-E/kT)$, we choose configurations with a probability $\exp(-E/kT)$ and weight them evenly.

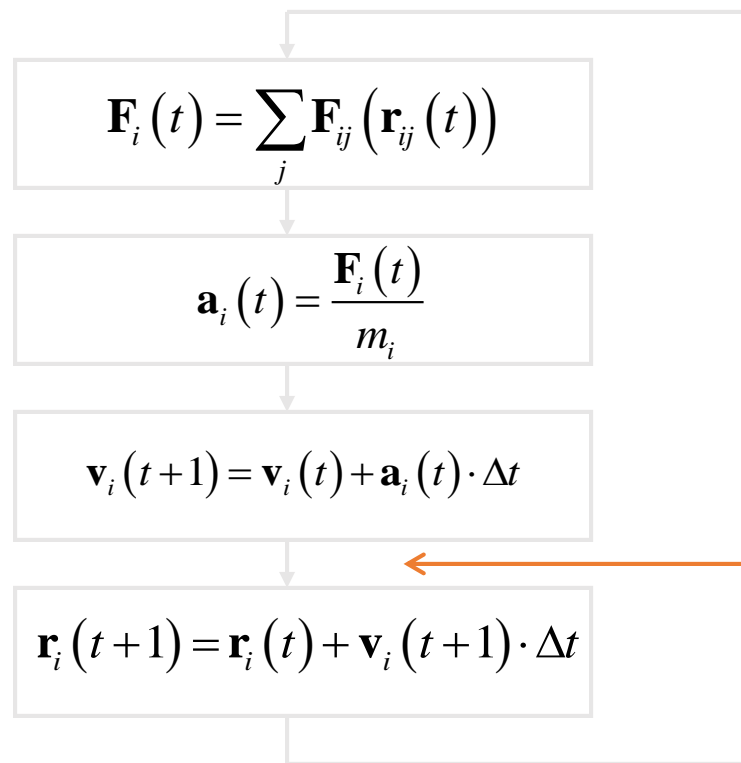
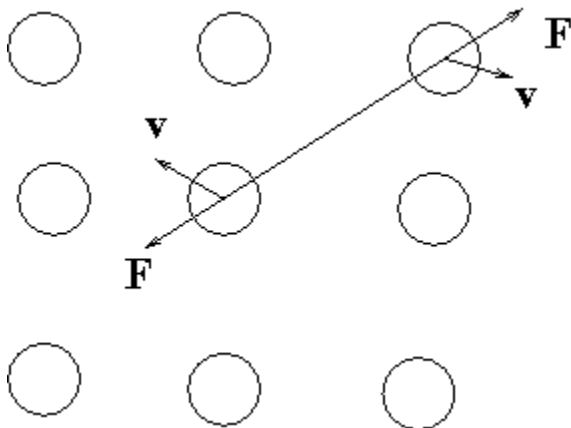
Motropolis 舍选法



- 缺省实现的是 NVT 系综
- 只计算势能，不用计算力
- 基于 Boltzmann 分布，只能模拟平衡态体系
- 模拟步长可以很大

分子动力学模拟

- 数值方法求解多体牛顿方程
- 用时间平均逼近系综平均



热耦合调节
速度以实现
恒温模拟

- 通过拟合实验数据或第一性计算获得的数据确定经验力场 $\{\mathbf{F}_{ij}\}$
- 经验力场的精度直接影响模拟结果的质量
- 并行计算环境下可模拟几百万个原子，时间尺度约几十纳秒

朗之万动力学

模拟布朗运动。运动方程为

$$m_i \frac{d^2 \bar{r}(t)}{dt^2} = \bar{F}_i + \bar{R}_i - m_i \gamma_i \frac{d\bar{r}_i(t)}{dt}$$

其中 \bar{F}_i 为牛顿相互作用力， \bar{R}_i 为随机力， γ_i 为粘滞系数。

