# 统 计 力 学 基 础

## Basis of Statistical Mechanics

# 统计力学基础

## 1. 系综的基本概念

按照统计力学的观点，热力学系统处于确定的宏观状态时，系统的微观状态却在瞬息万变之中，系统的宏观性质$A$ 应是系统辗转经历各种微观状态时所表现出来的该性质的时间平均值。即：

$$\langle A \rangle_{\tau} = \frac{1}{\tau}\int_0^{\tau} B(\mathbf{q}^N, \mathbf{p}^N)\mathrm{d}t$$

# 统计力学基础

统计热力学性质的另一个方法称为**系综法**。宏观状态相同而微观状态不同的系统称为该热力学系统的一个标本系统，标本系统的集合称为**系综**。若第 $i$ 个微观状态出现的概率为 $p_i$，微观量为 $A_i$，则对应的宏观性质为系综平均值：

$$\langle A \rangle = \sum_i A_i p_i$$

当系综很大，足以代表所有的微观状态时，热力学系统的宏观性质 $A$ 的系综平均值就等于时间平均值，即：

$$\langle A \rangle_\tau = \langle A \rangle$$

# 统计力学基础

**等几率假设：**

在总体积、总能量和标本系统数目指定的系综中，系综的每个微观状态出现的可几率相等。

根据指定宏观状态变量的不同，常用的系综可以分为微正则系综、正则系综、巨正则系综和恒温恒压系综。不同系综的微观状态的概率$\rho_i$的表达式不一样，它们可表示为：

$$p_i = e^{-\beta H_i} / Z$$

$\beta = 1/kT$　　$Z$ 称为配分函数：　$Z = \sum_i e^{-\beta H_i}$

# 统计力学基础

## 计算机模拟中常用的系综

| 系综 | 指定变量 | 配分函数**Z** | 微观状态概率$p_i$ |
| --- | --- | --- | --- |
| 微正则系综 | **N，V，E** | $\sum_i \delta(E_i - E)$ | $\delta(E_i - E)/Z_{NVE}$ |
| 正则系综 | **N，V，T** | $\sum_i e^{-\beta E_i(N,V)}$ | $e^{-\beta E_i(N,V)}/Z_{NVT}$ |
| 巨正则系综 | **μ，V，T** | $\sum_i e^{\beta N\mu} Z_{NVT}$ | $e^{-\beta(E_i - N\mu)}/Z_{\mu VT}$ |
| 恒温恒压系综 | **N，p，T** | $\sum_i e^{-\beta pV_i} Z_{NVT}$ | $e^{-\beta(E_i + pV_i)}/Z_{NpT}$ |

每个系综的配分函数都与一个特征的热力学函数直接相关：

$$S = k \ln Z_{NVE} \qquad A = -kT \ln Z_{NVT}$$

$$pV = kT \ln Z_{\mu VT} \qquad G = -kT \ln Z_{NpT}$$

# 统计力学基础

## 2. 热力学函数统计

### 2.1 总能量*E*

可由粒子的动能和势能的系综平均计算，即：

$$E = \langle E_{kin} \rangle + \langle E_{pot} \rangle$$

动能可由每个粒子的动量计算，势能则为系统中所有粒子的相互作用之和，一般情况下只考虑粒子对相互作用。

### 2.2 温度*T*

温度可由能量均分定理定理得到，即：

$$\left\langle p_k \frac{\partial H}{\partial p_k} \right\rangle = kT$$

如果有*N*个原子，每个原子有三个自由度，则：

# 统计力学基础

$$T = 2\langle E_{kin}\rangle / 3Nk$$

我们也可以将温度***T***看成是瞬时温度***t***的系综平均值。

$$t = 2E_{kin} / 3Nk$$

**2.3** 压力***p*** 也可由能量均分定理定理得到：

$$\langle q_k \, \partial H / \partial q_k \rangle = k_B T \quad \Longrightarrow \quad pV = NkT + \langle W \rangle$$

$$W = -\frac{1}{3}\sum_i \sum_{j>i} r_{ij} \frac{\mathrm{d}u(r_{ij})}{\mathrm{d}r_{ij}}$$

$u(r_{ij})$ 是 ***i*** 粒子和 ***j*** 粒子间的相互作用势能。

# 统计力学基础

## 3. 模拟系统的涨落

在模拟过程中，系综的性质均有一定程度的涨落，这种涨落并非坏事，相反，它们是有用的。因为它们与热力学函数的导数相关。其中最有用的是系综性质***A***的均方误差：

$$\sigma^2(A) = \left\langle \delta A^2 \right\rangle = \left\langle A^2 \right\rangle - \left\langle A \right\rangle^2$$

$$\delta A = A - \left\langle A \right\rangle$$

需要指出的是，不同系综的涨落是不一样的，热力学函数导数的计算方法也与所采用的系综有关。

# 统计力学基础

## 3.1 恒容热容

恒容热容定义为：$C_V = \left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

对于微正则系综，它可由下列两式计算：

$$C_V = 1/\left[\frac{2}{3Nk}\left(1 - \frac{2\langle \delta E_{\mathrm{pot}}^2 \rangle_{NVE}}{3N(kT)^2}\right)\right] \qquad C_V = 1/\left[\frac{2}{3Nk}\left(1 - \frac{2\langle \delta E_{\mathrm{kin}}^2 \rangle_{NVE}}{3N(kT)^2}\right)\right]$$

对于正则系综：$C_V = \dfrac{\langle \delta E_{\mathrm{pot}}^2 \rangle_{NVT}}{kT^2} + \dfrac{3Nk}{2}$

对于巨正则系综：$C_V = \dfrac{3Nk}{2} + \dfrac{1}{kT^2}\left(\langle \delta E_{\mathrm{pot}}^2 \rangle_{\mu VT} - \dfrac{\langle \delta E_{\mathrm{pot}} \delta N \rangle_{\mu VT}^2}{\langle \delta N^2 \rangle_{\mu VT}}\right)$

# 统计力学基础

## 3.2 恒压热容

恒压热容定义为： $C_p = \left(\dfrac{\partial H}{\partial T}\right)_p$

恒压热容可以通过恒温恒压系综的涨落计算：

$$C_p = \frac{\left\langle \delta(E_{\mathrm{kin}} + E_{\mathrm{pot}} + pV)^2 \right\rangle_{NpT}}{kT^2}$$

## 3.3 热压力系数

热压力系数定义为： $\gamma_V = \left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

# 统计力学基础

对于微正则系综，热压力系数可由下列两式计算：

$$\gamma_V = \frac{2C_V}{3}\left(\frac{1}{V} - \frac{\langle \delta p \delta E_{\mathrm{pot}} \rangle_{NVE}}{N(kT)^2}\right) \qquad \gamma_V = \frac{2C_V}{3}\left(\frac{1}{V} - \frac{\langle \delta p \delta E_{\mathrm{kin}} \rangle_{NVE}}{N(kT)^2}\right)$$

对于正则系综：

$$\gamma_V = \frac{1}{V}\left(\frac{\langle \delta W \delta E_{\mathrm{pot}} \rangle_{NVT}}{kT^2} + Nk\right) \qquad \gamma_V = \frac{\langle \delta p \delta E_{\mathrm{pot}} \rangle_{NVT}}{kT^2} + \frac{Nk}{V}$$

对于巨正则系综：

$$\gamma_V = \frac{Nk}{V} + \frac{\langle \delta E_{\mathrm{pot}} \delta N \rangle_{\mu VT}}{VT}\left(1 - \frac{N}{\langle \delta N^2 \rangle_{\mu VT}}\right) + \frac{\langle \delta E_{\mathrm{pot}} \delta W \rangle_{\mu VT}}{VkT^2}$$

# 统计力学基础

## 3.4 等温压缩系数

等温压缩系数定义为： $$\beta_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

对于微正则系综，等温压缩系数可由下式计算：

$$\beta_T^{-1} = \beta_s^{-1} - \frac{TV\gamma_V^2}{C_V}$$

$$\beta_s^{-1} = \frac{2NkT}{3V} + \frac{\langle F\rangle_{NVE}}{V} + \langle p\rangle_{NVE} - \frac{V\langle \delta p^2\rangle_{NVE}}{kT}$$

$$F = \frac{1}{9}\sum_i\sum_{j>i} x(r_{ij}) \qquad x(r_{ij}) = r_{ij}\frac{\mathrm{d}w(r_{ij})}{\mathrm{d}r_{ij}} \qquad w(r_{ij}) = r_{ij}\frac{\mathrm{d}u(r_{ij})}{\mathrm{d}r_{ij}}$$

# 统计力学基础

对于正则系综，可由下列两式计算：

$$\beta_T^{-1} = \frac{1}{V}\left( NkT + \langle W \rangle_{NVT} + \langle F \rangle_{NVT} - \frac{\langle \delta W^2 \rangle_{NVT}}{kT} \right)$$

$$\beta_T^{-1} = \frac{2NkT}{3V} + \langle p \rangle_{NVT} + \frac{\langle F \rangle_{NVT}}{V} - \frac{V\langle \delta p^2 \rangle_{NVT}}{kT}$$

对于巨正则系综和恒温恒压系综，分别为：

$$\beta_T = \frac{V\langle \delta N^2 \rangle_{\mu VT}}{N^2 kT} \qquad \beta_T = \frac{\langle \delta V^2 \rangle_{NpT}}{kTV}$$

# 统计力学基础

## 3.5 热膨胀系数

热膨胀系数定义为： $\alpha_p = \dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

热膨胀系数可以由巨正则系综和恒温恒压系综的涨落统计得到：

$$\alpha_p = \frac{p\beta_T}{T} - \frac{\langle \delta N \delta E_{\text{pot}} \rangle_{\mu VT}}{NkT^2} + \frac{\langle E_{\text{pot}} \rangle_{\mu VT} \langle \delta N^2 \rangle_{\mu VT}}{N^2 kT^2}$$

$$\alpha_p = \frac{\langle \delta V \delta (E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} + pV) \rangle_{NpT}}{kT^2 V}$$

# 统计力学基础

## 4. 动力学性质的统计

由分子动力学模拟可以统计系统的动力学性质。

### 4.1 扩散系数

$$D=\lim_{t\to\infty}\frac{1}{6Nt}\left\langle\sum_{j=1}^{N}\left|r_j(t)-r_j(0)\right|^2\right\rangle$$

这里***t***表示时间。为了正确地计算上式的右边项，不能使用周期性边界条件。

# 统计力学基础

## 4.2 剪切粘度

$$\eta = \lim_{t\to\infty}\frac{1}{6kTVt}\left\langle \sum_{x<y}\left[\sum_{j=1}^{N} m_j r_{xj}(t)v_{yj}(t) - \sum_{j=1}^{N} m_j r_{xj}(0)v_{yj}(0)\right]^2 \right\rangle$$

式中的加和号 $\sum\limits_{x<y}$ 是为了提高统计精度，理论上并不需要。

## 4.3 导热系数

$$\lambda = \lim_{t\to\infty}\frac{1}{6kT^2Vt}\left\langle \sum_{x}\left[\sum_{j} r_{xj}(t)e_j(t) - \sum_{j} r_{xj}(0)e_j(0)\right]^2 \right\rangle$$

$$e_j = \frac{mv_j^2}{2} + \frac{\sum_{i>j} u(r_{ij}) - \langle e\rangle}{2}$$