

2016 年春季《统计力学及应用》期中课题报告

小组成员： 杨阳、黄裕函、周文丰、刘乔、翁翕

组长：杨阳

1. 问题题目：

在 3 维简谐势阱中 10 个相互作用的粒子组成的系统。系统的哈密顿量为

$$H = \sum_{i=1}^{10} \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2} + \sum_{i=1}^{10} \frac{1}{2} (x_i^2 + y_i^2 + z_i^2) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^{10} 4 \left(\frac{1}{r_{i,j}^{12}} - \frac{1}{r_{i,j}^6} \right)$$

其中， $r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$. 系统的温度为 150.

1、采用微正则系综，数值求出：

- 1) 粒子 1 在 x 方向上的概率分布，并验证其归一性；
- 2) 粒子 1 在 p_y 方向上的概率分布；并验证 x 和 p_y 方向上的概率分布是独立的；

2、忽略粒子的相互作用，将系统近似为理想气体，运用粒子数不变的吉布斯分布求出：

- 1) 系统的配分函数、自由能、自由焓、化学势、内禀化学势；
- 2) 粒子 1 在 x 方向上的概率分布，并与数值结果进行比较；
- 3) 粒子 1 在 p_y 方向上的概率分布，并与数值结果进行比较；
- 4) 粒子 1 动能的涨落；

3、忽略粒子的相互作用，将系统近似为理想气体，运用粒子数可变的吉布斯分布求出：

- 1) 系统的配分函数、以及化学势；
- 2) 粒子 1 动能的涨落；

4、系统的压强 P 是半径 r 的函数，

- 1) 运用维里定理，数值求出 $P(r)$ ；
- 2) 采用理想气体近似求出 $P(r)$ ，并与数值结果进行比较。

2. 基本概念和理论简述

2.1 Verlet 时间积分方法

在时刻 t 向前和向后做 Taylor 展开：

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + \dot{r}_i(t)\delta t + \frac{1}{2}\ddot{r}_i(t)\delta t^2 + O(\delta t^3)$$

$$r_i(t - \delta t) = r_i(t) - \dot{r}_i(t)\delta t + \frac{1}{2}\ddot{r}_i(t)\delta t^2 + O(\delta t^3)$$

两式相加得到：

$$r_i(t + \delta t) + r_i(t - \delta t) = 2r_i(t) + \ddot{r}_i(t)\delta t^2 + O(\delta t^4)$$

整理后得到 Verlet 时间数值积分公式：

$$r_i(t + \delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \delta t) + \ddot{r}_i(t)\delta t^2 + O(\delta t^4)$$

其中的加速度由粒子受到的力决定：

$$\ddot{r}_i(t) = \frac{f_i(t)}{m_i}$$

因为 Verlet 算法采用了类似中心差分的方式，因为得到的精度为四阶。同时 Verlet 算法是保辛的算法可以基本保证在计算过程中系统哈密顿量守恒。

粒子速度中心差分格式：

$$\dot{r}_i(t) = \frac{r_i(t + \delta t) - r_i(t - \delta t)}{2\delta t} + O(\delta t^2)$$

由于速度要额外采用中心差分得到，因为 Verlet 算法的速度计算精度不高只有 2 阶。

本文的编程模拟中将采用上述的时间积分格式。

2.2 全局 Nose-Hover 恒温器

在 Suchi-Nose (1984) 年的文章中引入了下面所述的哈密顿量：

$$H_{\text{Nose}} = V(q_j) + \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i s^2} + (X+1)k_B T + \frac{p_s^2}{2Q}$$

因此对应的正则方程为：

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt} q_i = \frac{\partial H_{Nose}}{\partial p_i} \\ \frac{d}{dt} p_i = -\frac{\partial H_{Nose}}{\partial q_i} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt} s = \frac{\partial H_{Nose}}{\partial p_s} \\ \frac{d}{dt} p_s = \frac{\partial H_{Nose}}{\partial s} \end{array} \right.$$

前面一组为力学状态变量，后面的为额外的恒温器状态变量。将上面的形式展开后得到：

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt} q_i = \frac{p_i}{m_i s} \\ \frac{d}{dt} p_i = f_i(q_j) \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt} s = \frac{p_s}{Q} \\ \frac{d}{dt} p_s = \sum_i \frac{p_i^2}{m s^3} - (X+1) \frac{k_B T}{s} \end{array} \right.$$

因为在 Nose-Hover 恒温器中引入的变量 s 是时间标度因子，因此有：

$$dt = s dt_{old}$$

因此

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt} q_i = \frac{p_i}{m_i} \\ \frac{d}{dt} p_i = s f_i(q_j) \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt} s = \frac{s p_s}{Q} \\ \frac{d}{dt} p_s = \sum_i \frac{p_i^2}{m s^2} - (X+1) k_B T \end{array} \right.$$

对 $\frac{d}{dt} q_i$ 再求一次时间导数

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{d}{dt} q_i \right) = \frac{d}{dt} \left(\frac{\dot{p}_i}{m_i s} \right) = \frac{\dot{p}_i}{m_i s} - \frac{p_i}{m_i s} \frac{\dot{s}}{s}$$

整理后得到：

$$\ddot{q}_i = \frac{f_i}{m_i} - \frac{p_s}{Q} \dot{q}_i$$

$$\ddot{q}_i = \frac{f_i}{m_i} - \varsigma \dot{q}_i$$

相当于引入了一个线性阻尼力。而这个阻尼的动力学方程：

$$\dot{\varsigma} = \frac{\dot{p}_s}{Q} = \frac{1}{Q} \left[\sum_i m \dot{q}_i^2 - (X+1) k_B T \right]$$

重新整理并用矢径表示全局 Nose-Hover 恒温器动力学方程组：

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{f}_i}{m_i} - \varsigma \dot{\mathbf{r}}_i$$

$$\dot{\varsigma} = \frac{1}{Q} \left[\sum_i m \dot{r}_i^2 - (X+1) k_B T \right]$$

在我们的模拟中还要对上面的公式进行更进一步的变化, 下面阐述模拟中对于全局 Nose-Hover 恒温器采用的动力学方程组以及时间积分方法:

$$\begin{aligned} \ddot{r}_i &= \frac{f_i}{m_i} - \varsigma \dot{r}_i \\ \dot{\varsigma} &= \frac{1}{Q} \left[\sum_i m \dot{r}_i^2 - N_f k_B T \right] \end{aligned}$$

其中的 N_f 为系统总的自由度数目。由于我们模拟的时候是采用的无量纲归一化的分子动力学模拟, 因而: $k_B = 1$, $m_i = 1$ 。我们模拟的时候采用的最终公式为:

$$\begin{aligned} \ddot{r}_i &= f_i - \varsigma \dot{r}_i \\ \dot{\varsigma} &= \frac{1}{Q} \left(\sum_i \dot{r}_i^2 - N_f T \right) \end{aligned}$$

在与速度 Verlet 时间数值积分方法的偶联中, 对阻尼系数的动力学方程采用显式 Euler 积分的数值积分方式, 显式 Euler 积分的问题是精度较低, 同时也不能保证 Nose-Hover 哈密顿量的守恒, 但是这个不精确正好相当于给系统的扰动。同时我们注意到如果对阻尼系数用其他更高阶的离散格式进行时间积分那么求解过程就会变为隐式求解需要求解系统粒子数目数量的非线性方程组, 可以利用 Newton-Rapson 类的切线法, 也可以利用梯度最速下降类算法求解, 但是无论如何隐式求解都会带来巨大的计算量。将高阶精度时间积分带来的隐式求解转换为显示求解也有一定的方法, 比如利用刘维尔算子得到的显式高阶时间可逆算法。

本文采用显式 Euler 时间积分, 其离散格式如下:

$$\varsigma(t + \delta t) = \varsigma(t) + \frac{1}{Q} \left[\sum_i m \dot{r}_i^2 - N_f k_B T \right] \delta t$$

考虑到模拟的时候是无量纲归一化的, 因此:

$$\varsigma(t + \delta t) = \varsigma(t) + \frac{1}{Q} \left(\sum_i \dot{r}_i^2 - N_f T \right) \delta t$$

全局 Nose-hover 恒温器其本质相当于对粒子系统的温度进行反馈积分控制, 积分控制器的比例参数由惯量 Q 来调节, 因此从这里就知道 Q 比较大的时候控制系统反应比较舒缓一些, 温度震荡速度也会平缓一些, Q 比较小的时候控制系统反应会比较大, 因此温度震荡速度也会剧烈写。

2.3 加速度的计算

对于前面时间积分公式中涉及到的加速度或力进行下面的阐述：

对于保守力对应的加速度可以利用粒子场势的负梯度给出

$$\ddot{r}_i(t) = -\frac{1}{m_i} \sum_{j=1}^n \nabla U(r_{ij})$$

其中 $r = |r_i - r_j| = \sqrt{(x_i - x_j)^2}$, $U = U_{\text{exter}}(\vec{r}_i) + U_{\text{inter}}(r_{ij})$ 。

外势场由 $U_{\text{exter}}(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} r_i^2$ 给出。对应的粒子间势函数由无量纲归一化的 Lenard-Jones 6-12 势给出：

$$U_{\text{inter}} = 4 \left[\left(\frac{1}{r} \right)^{12} - \left(\frac{1}{r} \right)^6 \right]$$

而对应的作用力为：

$$f_{ij} = -\nabla U_{\text{inter}}(r_{ij}) = -24 \frac{r_i - r_j}{|r_i - r_j|} \left[2 \left(\frac{1}{|r_i - r_j|} \right)^{13} - \left(\frac{1}{|r_i - r_j|} \right)^7 \right]$$

$$\ddot{r}_i = \frac{1}{m_i} f_i = \sum_{j=1, j \neq i}^N f_{ij}$$

2.4 各态遍历假设

在系统达到混沌状态后，粒子能够搜索整个相空间，这个时候各态遍历假设可以得到较好的满足。因此一些量的系综平均等于时间平均等于空间平均。不失一般性这里采用时间平均来近似系综平均。也就是对时间序列进行统计分析。

各态遍历的相轨迹有下面的特点

$$\Gamma(t=0) = \Gamma(t=\infty)$$

可以对分布函数的密度做下面的估计：

$$\hat{f}_i(x) = \frac{f_i}{h_i} = \frac{n_i}{Nh_i}$$

其中的 h_i 为窗宽， f_i 为在窗宽内的频率， N 为总样本数量， n_i 为落在窗宽内的样本数量。这个公式也就是说明我们可以用经验分布密度函数近似求得分布密度函数。这也是本文采用的方法。对于其它量的统计平均也采用时间平均的方式：

$$\langle X \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T X(t) dt$$

由于时间是离散的，上面的公式又可近似为：

$$\langle X \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^N \frac{1}{N} X_i$$

2.5 维里定理

克劳修斯维里函数：

$$W^{total}(r_i) = \sum_i r_i \cdot f_i^{total}$$

在各态遍历假设下的系综平均：

$$\langle W^{total} \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \sum_i r_i(t) \cdot m_i \ddot{r}_i dt$$

利用分部积分得到：

$$\langle W^{total} \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{r_i(T) \dot{r}_i(T) - r_i(0) \dot{r}_i(0)}{T} - \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \sum_i m_i \dot{r}_i^2(t) dt$$

在各态遍历假设下上式右侧最前面哪项为零，而后面一项可以看出这项与系统平均动能也就是温度有关。整理后得到：

$$\left\langle \sum_i r_i \cdot f_i^{total} \right\rangle = - \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \sum_i m_i \dot{r}_i^2(t) dt = -N_f k_B T$$

而作用在分子上的总力可以分解为内力和外力，再考虑到内积的线性性质，有

$$\left\langle \sum_i r_i \cdot f_i^{total} \right\rangle = \left\langle \sum_i r_i \cdot f_i^{external} \right\rangle + \left\langle \sum_i r_i \cdot f_i^{internal} \right\rangle$$

$$\left\langle \sum_i r_i \cdot f_i^{external} \right\rangle = -p \oint r \cdot dS = -p \int \nabla \cdot r dV$$

我们的问题是二维问题，对上面公式整理后得到压强的计算公式：

$$p = \frac{N k_B T}{V} + \frac{1}{2V} \left\langle \sum_i r_i \cdot f_i^{internal} \right\rangle$$

上式中的 N 为系统粒子数，V 为系统边界内包含的体积。

3. 算法流程

3.1 微正则系综模拟算法

(1) 状态初始化

初始时刻粒子速度为零并且分布在半径 $r=1$ 的圆周上, 初始状态无阻尼。

$$r_i(0) = g_i, \quad \dot{r}_i(0) = 0$$

(2) 启动步

$$1. \text{ 计算加速度: } \ddot{r}_i(t) = f_i - \zeta \dot{r}_i$$

$$2. \text{ 更新位置: } r_i(t + \delta t) = r_i(t) + \dot{r}_i(t) \delta t + \frac{1}{2} \ddot{r}_i(t) \delta t^2$$

$$3. \text{ 更新速度: } \dot{r}_i(t + \delta t) = \dot{r}_i(t) + \frac{1}{2} [\ddot{r}_i(t) + \ddot{r}_i(t + \delta t)] \delta t$$

(3) 时间推进步

$$1. \text{ 计算加速度: } \ddot{r}_i(t) = f_i$$

$$2. \text{ 更新粒子位置: } r_i(t + \delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \delta t) + \ddot{r}_i(t) \delta t^2 + O(\delta t^4)$$

$$3. \text{ 计算当前速度: } \dot{r}_i(t) = \frac{r_i(t + \delta t) - r_i(t - \delta t)}{2\delta t} + O(\delta t^2)$$

4. 计算其它状态变量, 如动能和势能。

5. 更新时间: $t_{new} = t_{old} + \delta t$, 跳转到 1 进行下一个时间步循环。

(4) 算法流程图

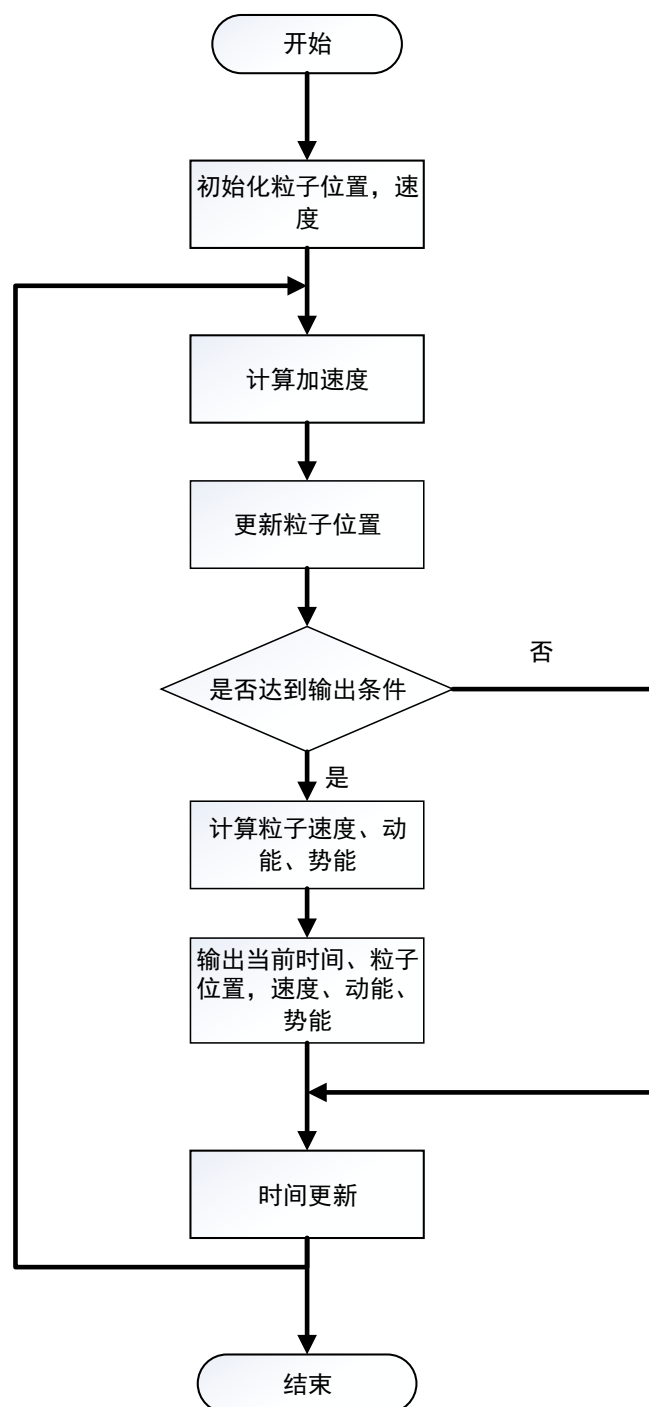


图 3.1 微正则系综模拟算法流程图

3.2 正则系综模拟算法

(1) 状态初始化

初始时刻粒子速度为零并且分布在半径 $r=1$ 的圆周上, 初始状态无阻尼。

$$r_i(0) = g_i, \quad \dot{r}_i(0) = 0, \quad \varsigma(0) = 0, \quad Q = 0.5$$

(2) 启动步

$$1. \text{ 计算加速度: } \ddot{r}_i(t) = f_i - \varsigma \dot{r}_i$$

$$2. \text{ 更新位置: } r_i(t + \delta t) = r_i(t) + \dot{r}_i(t) \delta t + \frac{1}{2} \ddot{r}_i(t) \delta t^2$$

$$3. \text{ 更新速度: } \dot{r}_i(t + \delta t) = \dot{r}_i(t) + \ddot{r}_i(t) \delta t$$

$$4. \text{ 更新阻尼: } \varsigma(t + \delta t) = \varsigma(t) + \frac{1}{Q} \left(\sum_i \dot{r}_i^2 - N_f T \right) \delta t$$

(3) 时间推进步

$$1. \text{ 计算加速度: } \ddot{r}_i(t) = f_i - \varsigma \dot{r}_i$$

$$2. \text{ 更新粒子位置: } r_i(t + \delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \delta t) + \ddot{r}_i(t) \delta t^2 + O(\delta t^4)$$

$$3. \text{ 计算当前速度: } \dot{r}_i(t) = \frac{r_i(t + \delta t) - r_i(t - \delta t)}{2\delta t} + O(\delta t^2)$$

$$4. \text{ 更新阻尼: } \varsigma(t + \delta t) = \varsigma(t) + \frac{1}{Q} \left(\sum_i \dot{r}_i^2 - N_f T \right) \delta t$$

$$5. \text{ 更新时间: } t_{new} = t_{old} + \delta t, \text{ 跳转到 1 进行下一个时间步循环。}$$

(4) 算法流程图

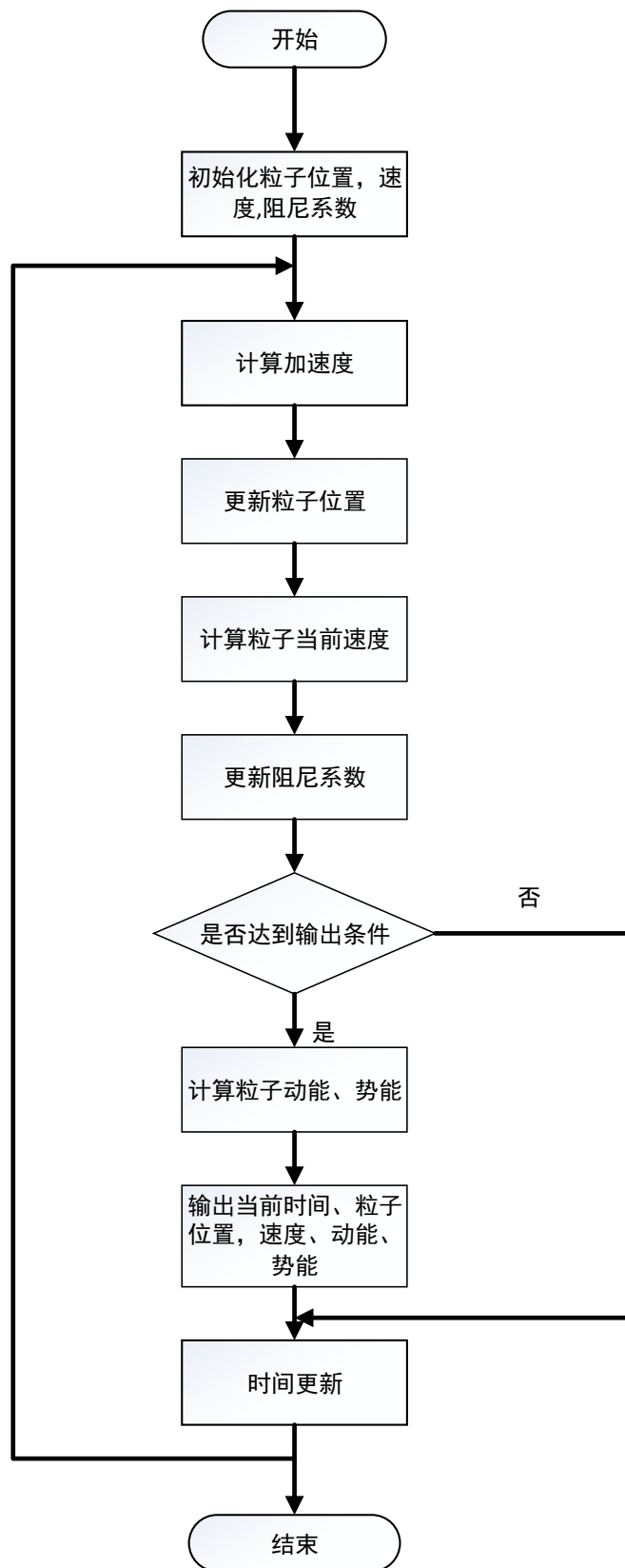


图 3.2 正则系综模拟算法流程图

4. 统计力学求解

4.1 忽略粒子的相互作用，将系统近似为理想气体，运用粒子数不变的吉布斯分布求出：

(1) 系统的配分函数、自由能、自由焓、化学势、内禀化学势；

粒子系统的哈密顿量如下：

$$H(p_i, q_i) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + V^{int}(q_i, q_j) + V^{ext}(q_i)$$

其中的与坐标相关的势能项可以分为两个部分，其中一个部分是外势场的势能，而另一部分为粒子相互作用势的势能。内部相互作用的作用势为 Leonard-Jones 6-12 势，其形式如下：

$$V^{int}(q_i, q_j) = \sum_{i,j; (i < j)} 4 \left[\left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$
$$r_{ij} = |q_i - q_j|$$

忽略粒子相互作用，所以这部分的势能人为的认为是零。而外势场的势能为：

$$V^{ext}(q_i) = \sum_i \frac{1}{2} q_i^2$$

所以对于我们所求解的忽略了内部相互作用的正则系综的哈密顿量为：

$$H(p_i, q_i) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_i \frac{1}{2} q_i^2$$

对系统相空间积分可以得到正则系综的配分函数：

$$Z_c(T, V, N) = \frac{1}{h^s} \int \int \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \left(\sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_i \frac{1}{2} q_i^2 \right) \right] dp_i dq_i$$

我们将这个配分函数的积分过程分解为对坐标的积分和对动量的积分两个部分来表示，同时由于对于动量的积分部分比较简单可以直接写出来，过程如下：

$$\begin{aligned}
Z_c(T, V, N) &= \frac{1}{N!h^s} \int \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m}\right) dp^{3N} \int \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \sum_i \frac{1}{2} \vec{q}_i^2\right) dq^{3N} \\
&= \frac{1}{N!h^s} \left[\int \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \frac{p^2}{2m}\right) dp^3 \right]^N \int \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \sum_i \frac{1}{2} \vec{q}_i^2\right) dq^{3N} \\
&= \frac{1}{N!h^s} \left[\int \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}\right) dp_x dp_y dp_z \right]^N Q_N(N, V, T) \\
&= \frac{1}{N!h^s} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \frac{p_x^2}{2m}\right) dp_x \right]^{3N} Q_N(N, V, T) \\
&= \frac{1}{N!h^s} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}N} Q_N(N, V, T)
\end{aligned}$$

再对于坐标有关的积分部分进一步展开得到：

$$\begin{aligned}
Q_N(N, V, T) &= \int \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \sum_i \frac{1}{2} \vec{q}_i^2\right) dq^{3N} \\
&= \left[\int \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \frac{1}{2} \vec{q}^2\right) dq^3 \right]^N \\
&= \left[\iiint \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \frac{r^2}{2}\right) r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi \right]^N \\
&= \left[\int_0^R \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \frac{r^2}{2}\right) 4\pi r^2 dr \right]^N \\
&= \left[\int_0^R \exp\left(-\beta \frac{r^2}{2}\right) 4\pi r^2 dr \right]^N \\
&= \left\{ \begin{aligned} &-4\pi\beta^{-1} \exp\left(-\frac{1}{2}\beta R^2\right) R \\ &+ 2\sqrt{2}\pi^{\frac{3}{2}}\beta^{-\frac{3}{2}} \operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\sqrt{\beta}R\right) \end{aligned} \right\}^N
\end{aligned}$$

其中我们认为系统的边界是三维空间中半径为 R 的球。同时认识到上面的积分里面存在特殊函数，对于求解过程很不方便，因而将上面得到的表达式做 Taylor 展开得到：

$$Q_N(V, T) = \left[\frac{4\pi}{3} R^3 - \frac{2\pi\beta}{5} R^5 + \frac{\pi\beta^2}{14} R^7 - \frac{\pi\beta^3}{108} R^9 + O(R^{10}) \right]^N$$

同时我们又知道：

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3$$

$$R = \left(\frac{3}{4\pi}V\right)^{\frac{1}{3}}$$

所以可以将半径转换为体积来表示，进过一番较为繁杂的推导后得到：

$$\begin{aligned} Q_N(V, T) &= \left[\frac{4\pi}{3} R^3 - \frac{2\pi\beta}{5} R^5 + \frac{\pi\beta^2}{14} R^7 - \frac{\pi\beta^3}{108} R^9 + O(R^{10}) \right]^N \\ &= \left[V - \frac{2\pi\beta}{5} \left(\frac{3}{4\pi}V\right)^{\frac{5}{3}} + \frac{\pi\beta^2}{14} \left(\frac{3}{4\pi}V\right)^{\frac{7}{3}} - \frac{\pi\beta^3}{108} \left(\frac{3}{4\pi}V\right)^{\frac{9}{3}} + O\left(V^{\frac{10}{3}}\right) \right]^N \\ &= \left[V - \frac{2\pi\beta}{5} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{5}{3}} V^{\frac{5}{3}} + \dots \right]^N \\ &= V^N - N \frac{2\pi\beta}{5} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{5}{3}} V^{N-1} V^{\frac{5}{3}} + \dots \\ &\approx V^N - N \frac{2\pi\beta}{5} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{5}{3}} V^{N-1} V^{\frac{5}{3}} \\ &= V^N - N \frac{2\pi\beta}{5} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{5}{3}} V^{N-1} V^{\frac{5}{3}} \\ &= V^N \left[1 - \frac{2\pi\beta}{5} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{5}{3}} NV^{\frac{2}{3}} \right] \\ &= V^N \left[1 - \frac{2}{5} (\pi)^{-\frac{2}{3}} \left(\frac{3}{4}\right)^{\frac{5}{3}} \beta NV^{\frac{2}{3}} \right] \end{aligned}$$

再进一步的简化的近似：

$$\begin{aligned} Z_c(N, V, T) &= \frac{1}{N! h^s} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}N} Q_N(N, V, T) \\ &= \frac{1}{N! h^s} (2\pi m T)^{\frac{3}{2}N} V^N \left[1 - \frac{2}{5} (\pi)^{-\frac{2}{3}} \left(\frac{3}{4}\right)^{\frac{5}{3}} \beta NV^{\frac{2}{3}} \right] \\ &= \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}N} V^N \left[1 - \frac{2}{5} (\pi)^{-\frac{2}{3}} \left(\frac{3}{4}\right)^{\frac{5}{3}} \beta NV^{\frac{2}{3}} \right] \\ &= \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\lambda^{3N}} \left[1 - \frac{2}{5} (\pi)^{-\frac{2}{3}} \left(\frac{3}{4}\right)^{\frac{5}{3}} \beta NV^{\frac{2}{3}} \right] \\ &= \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\lambda^{3N}} \left[1 - a(T) NV^{\frac{2}{3}} \right] \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned}a(T) &= \frac{2}{5} (\pi)^{-\frac{2}{3}} \left(\frac{3}{4}\right)^{\frac{5}{3}} \beta \\&= \frac{2}{5} (\pi)^{-\frac{2}{3}} \left(\frac{3}{4}\right)^{\frac{5}{3}} \frac{1}{k_B T} \\&= \frac{2}{5} (\pi)^{-\frac{2}{3}} \left(\frac{3}{4}\right)^{\frac{5}{3}} k_B^{-1} T^{-1}\end{aligned}$$

热波的波长为：

$$\lambda = \left(\frac{2\pi m T}{h^2}\right)^{-\frac{1}{2}}$$

所以经过繁杂的推导和近似后的配分函数为：

$$Z_c(N, V, T) \approx \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\lambda(T)^{3N}} \left[1 - a(T) N V^{\frac{2}{3}}\right]$$

$$\begin{aligned}a(T) &= \frac{2}{5} (\pi)^{-\frac{2}{3}} \left(\frac{3}{4}\right)^{\frac{5}{3}} \frac{1}{k_B T} \\ \lambda &= \left(\frac{2\pi m T}{h^2}\right)^{-\frac{1}{2}}\end{aligned}$$

而在我们这个问题里面粒子的数目为 10 空间的维数为 3，并且系统温度为 150，所以配分函数的具体数值可以直接求出来。

赫姆霍兹自由能：

$$F(N, V, T) = -k_B T \ln(Z_c)$$

将配分函数代入赫姆霍兹自由能的表达式中得到：

$$\begin{aligned}
F(N, V, T) &= -k_B T \ln \left\{ \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\lambda^{3N}} \left[1 - a(T) N V^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \\
&= -k_B T \left\{ \ln \frac{1}{N!} + \ln \frac{V^N}{\lambda^{3N}} \left[1 - a(T) N V^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \\
&= -k_B T \left\{ -\ln N! + \ln \left[\frac{V^N}{\lambda^{3N}} \left(1 - a(T) N V^{\frac{2}{3}} \right) \right] \right\} \\
&= -k_B T \left\{ -\ln N! + \ln \left[\left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N \left(1 - a(T) N V^{\frac{2}{3}} \right) \right] \right\} \\
&= -k_B T \left\{ -\ln N! + N \ln \left[\frac{V}{\lambda^3} \left(1 - a(T) N V^{\frac{2}{3}} \right) \right] \right\}
\end{aligned}$$

利用斯特林渐进近似公式：

$$\ln(N!) \approx N \ln(N) - N$$

可以将自由能表达式进一步化简：

$$\begin{aligned}
F(N, V, T) &= -k_B T \left\{ \ln \frac{1}{N!} + \ln \frac{V^N}{\lambda(T)^{3N}} \left[1 - a(T) N V^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \\
&\approx -k_B T \left\{ -(N \ln(N) - N) + N \ln \left[\frac{V}{\lambda^3} \left(1 - a(T) N V^{\frac{2}{3}} \right) \right] \right\} \\
&= -k_B T \left\{ -N \ln(N) + N + N \ln \left[\frac{V}{\lambda^3} \left(1 - a(T) N V^{\frac{2}{3}} \right) \right] \right\} \\
&= -k_B T \left\{ N - N \ln(N) + N \ln \left[\frac{V}{\lambda^3} \left(1 - a(T) N V^{\frac{2}{3}} \right) \right] \right\} \\
&= -N k_B T \left\{ 1 - \ln(N) + \ln \left[\frac{V}{\lambda^3} \left(1 - a(T) N V^{\frac{2}{3}} \right) \right] \right\} \\
&= -N k_B T \left\{ 1 + \ln \left[\frac{V}{N \lambda^3} \left(1 - a(T) N V^{\frac{2}{3}} \right) \right] \right\}
\end{aligned}$$

整理后得到自由能的表达式为：

$$F(N, V, T) = -N k_B T \left\{ 1 + \ln \left[\frac{V}{N \lambda^3} \left(1 - a(T) N V^{\frac{2}{3}} \right) \right] \right\}$$

$$\lambda = \left(\frac{2\pi m T}{h^2} \right)^{-\frac{1}{2}}$$

$$a(T) = \frac{2}{5} (\pi)^{-\frac{2}{3}} \left(\frac{3}{4} \right)^{\frac{5}{3}} \frac{1}{k_B T}$$

吉布斯自由能：

根据吉布斯自由能的定义：

$$G = F + PV$$

将具体的表达式代入后得到：

$$G = -Nk_B T \left\{ 1 + \ln \left[\frac{V}{N\lambda^3} \left(1 - a(T) NV^{\frac{2}{3}} \right) \right] \right\} + PV$$

(2) 粒子 1 在 x 方向上的概率分布。

系综的分布函数：

$$\rho_c = \frac{\exp \left[-\frac{1}{k_B T} \left(\sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_i \frac{1}{2} q_i^2 \right) \right]}{Z_c}$$

根据这个表达式可以知道，每个粒子在相空间每个维度上面的分布是否是独立的，因而粒子 1 在 x 方向上的概率分布如下：

$$\rho(x) = [Q_N(N, V, T)]^{-1} \exp \left(-\frac{1}{k_B T} \frac{x^2}{2} \right)$$

(3) 粒子 1 在 p_y 方向上的概率分布，并与数值结果进行比较；

粒子 1 在 p_y 方向上的概率分布为：

$$\rho(p_y) = (2\pi m k_B T)^{-\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{1}{k_B T} \frac{p_y^2}{2m} \right)$$

(4) 粒子 1 动能的涨落；

系综能量的涨落如下：

$$\begin{aligned}
\sigma^2 &= \langle (\Delta E)^2 \rangle \\
&= \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \\
&= -\frac{\partial U}{\partial \beta} \\
&= k_B T^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \\
&= k_B T^2 C_V
\end{aligned}$$

其中的热容为：

$$\begin{aligned}
C_V(N, V, T) &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \\
&= k_B T \left[2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + T \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_V \right] \\
&= k_B T \left[2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln Z \right)_V + T \left(\frac{\partial^2}{\partial T^2} \ln Z \right)_V \right] \\
\ln Z(N, V, T) &= -N \left\{ 1 + \ln \left[\frac{V}{N \lambda(T)^3} \left(1 - a(T) N V^{\frac{2}{3}} \right) \right] \right\}
\end{aligned}$$

其中：

$$\begin{aligned}
\lambda &= \left(\frac{2\pi m T}{h^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \\
a(T) &= \frac{2}{5} (\pi)^{-\frac{2}{3}} \left(\frac{3}{4} \right)^{\frac{5}{3}} \frac{1}{k_B T}
\end{aligned}$$

4.2 忽略粒子的相互作用，将系统近似为理想气体，运用粒子数可变的吉布斯分布求出：

(1) 系统的配分函数、以及化学势；

巨正则配分函数为：

$$Z_{mc}(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! h^{3N}} \int dq^{3N} \int dp^{3N} \exp \{-\beta [H(p, q) - \mu N]\}$$

分离其中的变量我们得到：

$$Z_{mc}(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! h^{3N}} \exp \left[\frac{\mu N}{k_B T} \right] \int dq^{3N} \int dp^{3N} \exp \{-\beta H(p, q)\}$$

$$Z_{mc}(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \left[\exp \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) \right]^N Z_c(T, V, N)$$

这里分离出了正则系综的配分函数：

$$Z_c(N, V, T) \approx \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\lambda(T)^{3N}} \left[1 - a(T) N V^{\frac{2}{3}} \right]$$

$$a(T) = \frac{2}{5} (\pi)^{-\frac{2}{3}} \left(\frac{3}{4} \right)^{\frac{5}{3}} \frac{1}{|k_B T|}$$

$$\lambda = \left(\frac{2\pi m T}{h^2} \right)^{-\frac{1}{2}}$$

因此巨正则配分函数具有下面的形式：

$$\begin{aligned} Z_{mc}(T, V, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left[\exp \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) \right]^N \frac{V^N}{\lambda(T)^{3N}} \left[1 - a(T) N V^{\frac{2}{3}} \right] \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left[\exp \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) \right]^N \frac{V^N}{\lambda(T)^{3N}} \left[1 - a(T) N V^{\frac{2}{3}} \right] \end{aligned}$$

注意到这个表达式在外势场也忽略的情况还可以化到更简单的形式，忽略外势场后我们得到：

$$\begin{aligned}
Z_{mc}(T, V, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} \left[\exp \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) \right]^N \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\lambda(T)^{3N}} \\
&= \sum_{N=0}^{\infty} \left[\exp \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) \right]^N Z_{mc}(T, V, N) \\
&= \sum_{N=0}^{\infty} \left[\exp \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) \right]^N \frac{1}{N!} [Z_{mc}(T, V, 1)]^N \\
&= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left[Z_{mc}(T, V, 1) \exp \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) \right]^N \\
&= \exp \left[\exp \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) Z_{mc}(T, V, 1) \right]
\end{aligned}$$

与巨正则系综对应的巨势为：

$$\begin{aligned}
\phi(T, V, \mu) &= -k_B T \ln Z(T, V, \mu) \\
&= -k_B T \exp \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) \frac{V}{\lambda(T)^3}
\end{aligned}$$

根据巨势的定义我们有下面的表达式：

$$\begin{aligned}
d\phi &= -pdV \\
-\left(\frac{\partial \phi}{\partial V} \right)_{T, \mu} &= p(T, V, \mu) = k_B T \exp \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) \frac{1}{\lambda(T)^3} \\
p &= k_B T \exp \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) \frac{1}{\lambda(T)^3} \\
\frac{p\lambda^3}{k_B T} &= \exp \left(\frac{\mu}{k_B T} \right)
\end{aligned}$$

所以化学势为：

$$\mu = k_B T \ln \left(\frac{p\lambda^3}{k_B T} \right)$$

其中

$$\lambda = \left(\frac{2\pi m T}{h^2} \right)^{-\frac{1}{2}}$$

化学势的具体表达形式为：

$$\mu = k_B T \ln \left[\frac{p}{k_B T} \left(\frac{2\pi m T}{h^2} \right)^{-\frac{3}{2}} \right]$$

(2) 粒子 1 动能的涨落；

系综的能量涨落为：

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \langle (\Delta E)^2 \rangle \\ &= \left(\frac{\partial^2 \ln Z_{mc}}{\partial \beta^2} \right)_{z, V} \end{aligned}$$

4.3 系统的压强 P 是半径 r 的函数，

(1) 采用理想气体近似求出 P(r)，并与数值结果进行比较。

正则系综的吉布斯自由能为：

$$F(N, V, T) = -N k_B T \left\{ 1 + \ln \left[\frac{V}{N \lambda(T)^3} \left(1 - a(T) N V^{\frac{2}{3}} \right) \right] \right\}$$

其中：

$$\lambda = \left(\frac{2\pi m T}{h^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad a(T) = \frac{2}{5} (\pi)^{-\frac{2}{3}} \left(\frac{3}{4} \right)^{\frac{5}{3}} \frac{1}{k_B T}$$

再由勒让德变换，我们得到：

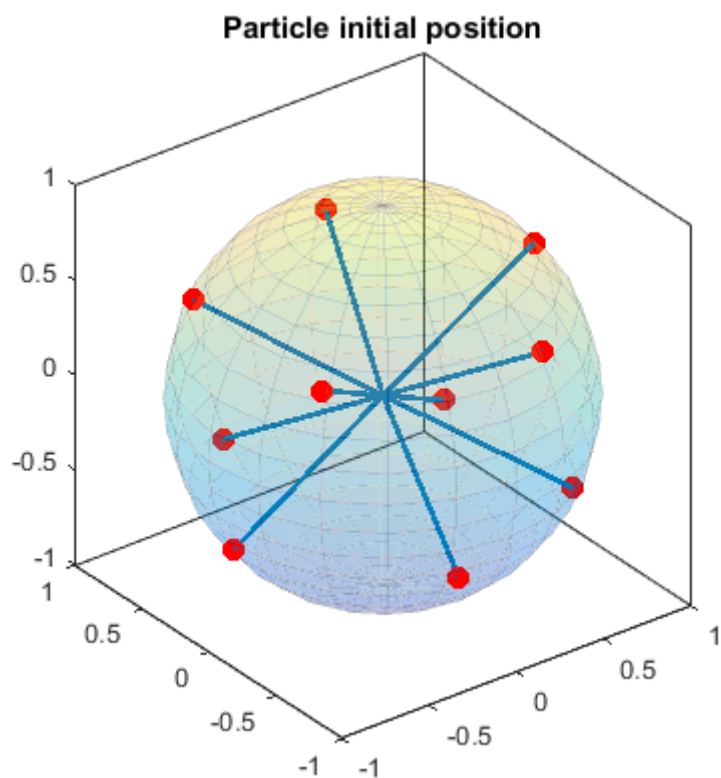
$$dF = -SdT - pdV$$

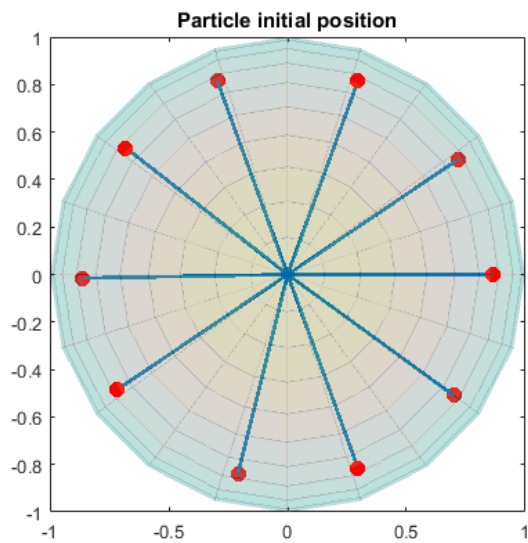
所以系统压强的表达式为：

$$\begin{aligned}
P &= \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \\
&= \frac{\partial}{\partial V} \left\{ -Nk_B T \left\{ 1 + \ln \left[\frac{V}{N\lambda(T)^3} \left(1 - a(T)NV^{\frac{2}{3}} \right) \right] \right\} \right\} \\
&= -1/3 \frac{Nk_B T (5aNV^{2/3} - 3)}{V (aNV^{2/3} - 1)} \\
&= \frac{Nk_B T (3 - 5aNV^{2/3})}{V 3 (aNV^{2/3} - 1)}
\end{aligned}$$

5. 分子动力学模拟结果与数据分析

粒子初始时刻排布在一个半径为 1 的球面上，如下图所示：





实际上粒子排布并不是完全旋转对称的。

5.1 微正则系综模拟

(1) 系统平衡判据

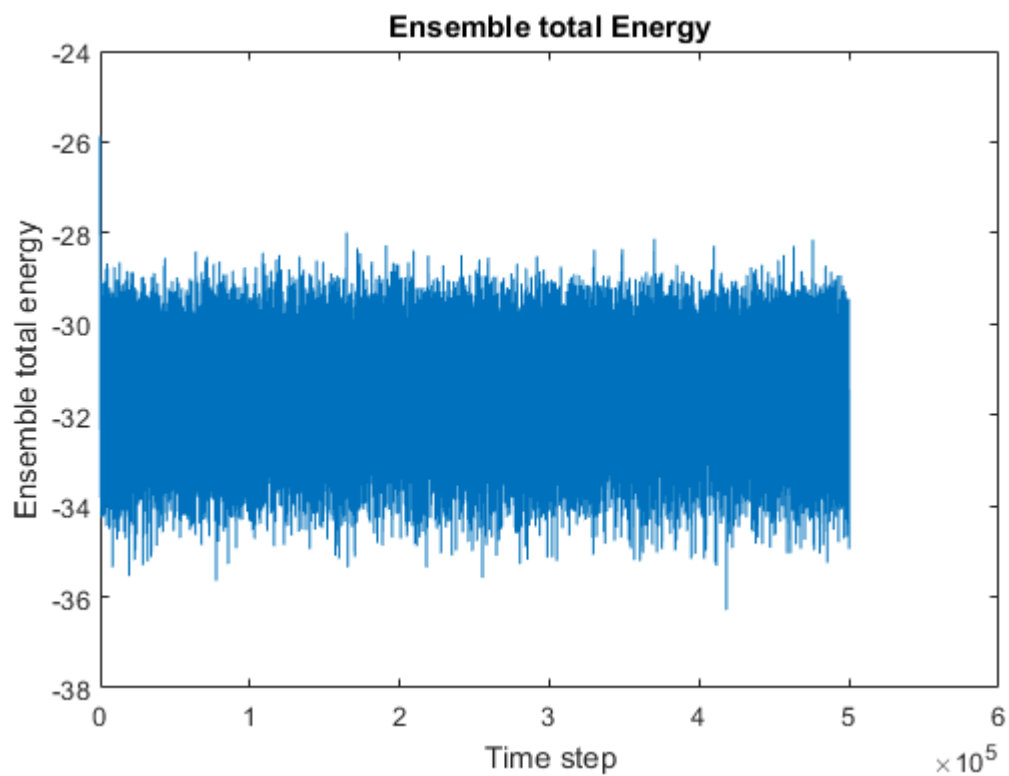


图 5.1 系综总能时间序列

(2) 粒子轨迹与系统相空间庞加莱截面

粒子运动的轨迹如下：

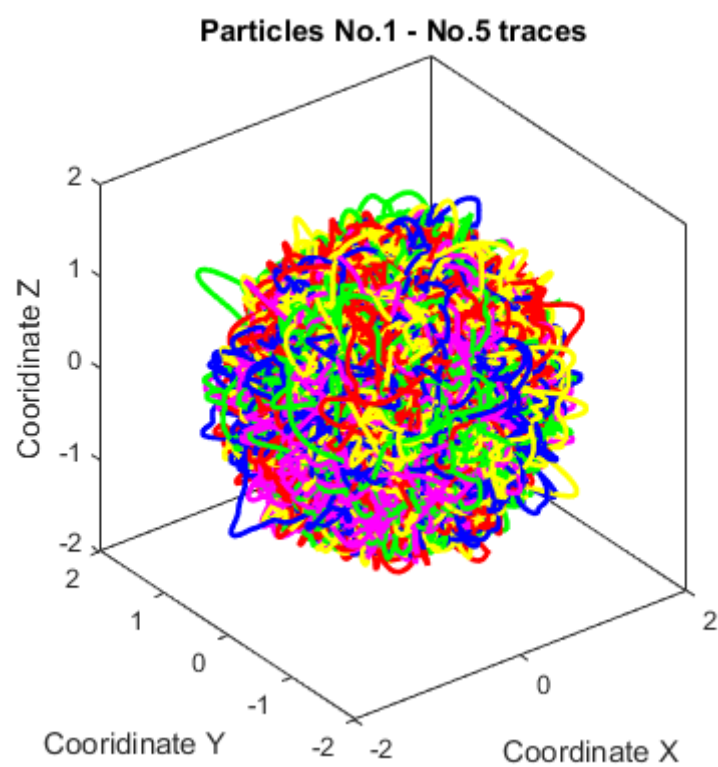


图 5.2 1 到 5 号粒子运动轨迹

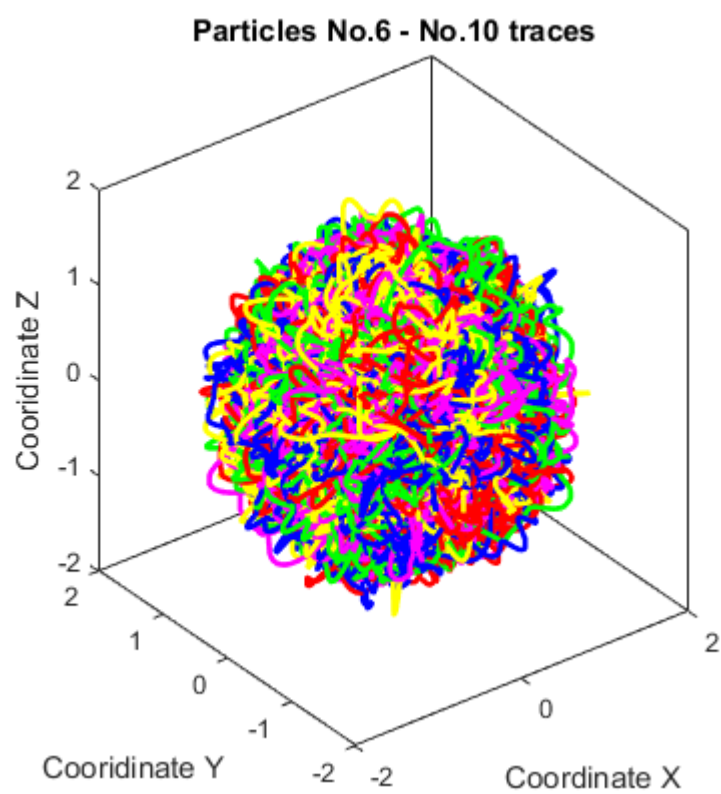
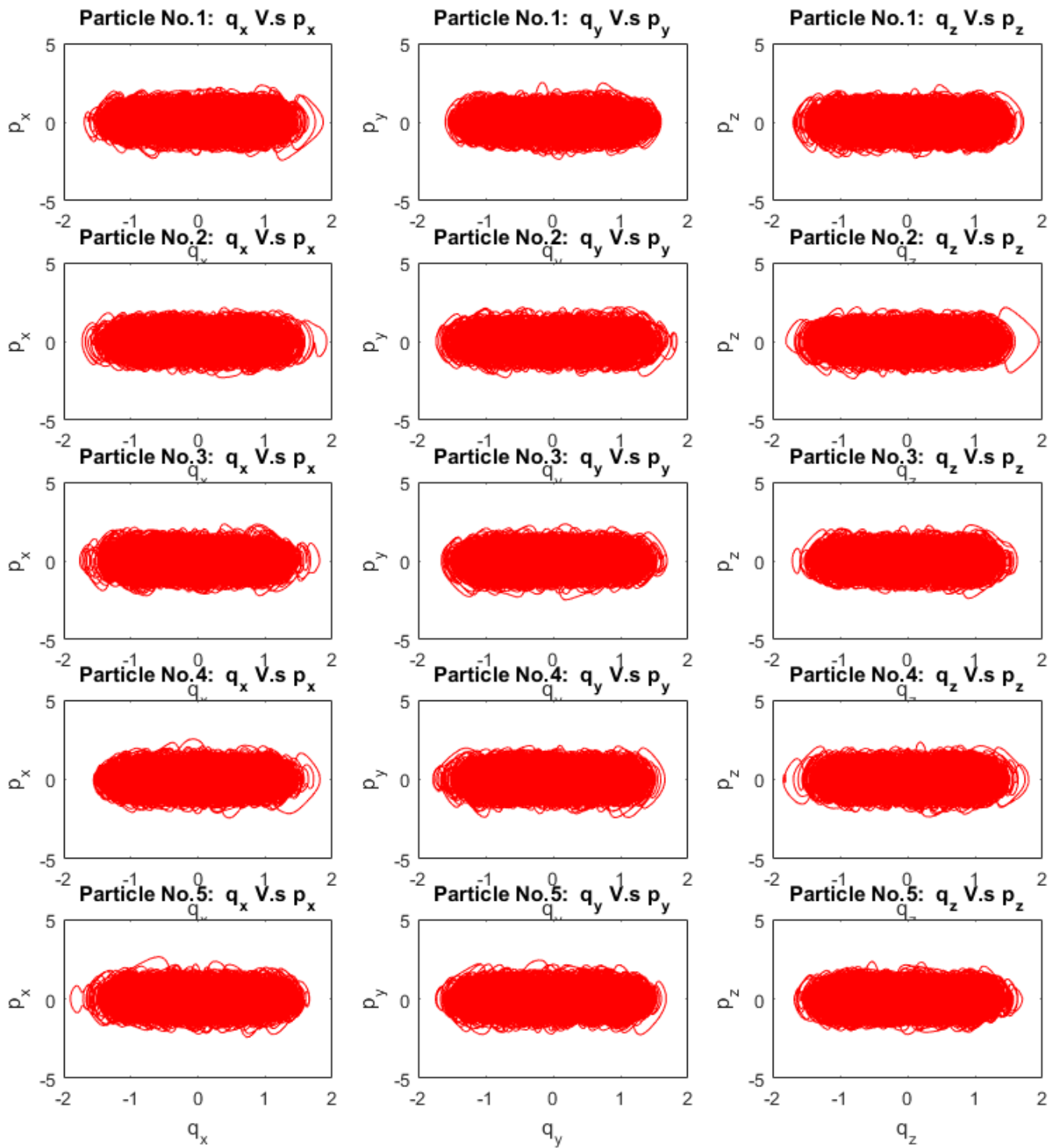


图 5.3 6 到 10 号粒子运动轨迹

我们从粒子的运动轨迹看出，粒子基本上被限制在了一个球形区域内，粒子运动轨迹比较混乱。



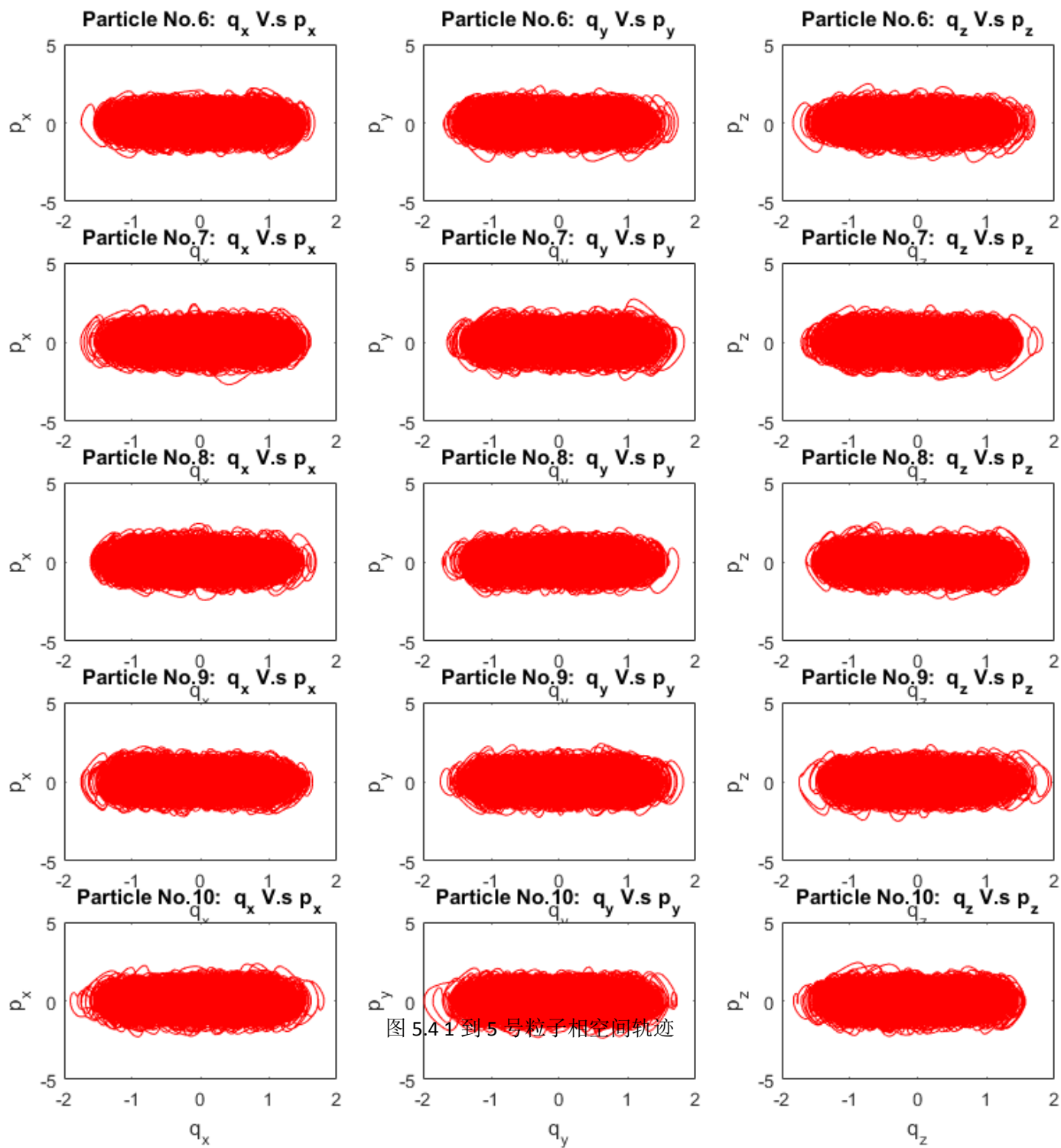


图 5.4 1 到 5 号粒子相空间轨迹

图 5.5 6 到 10 号粒子相空间轨迹

分析相空间轨迹在子空间上面的投影我们知道，系综已经达到了各态遍历的状态，因此粒子能够搜索整个相空间。

(3) 数据总体统计分析

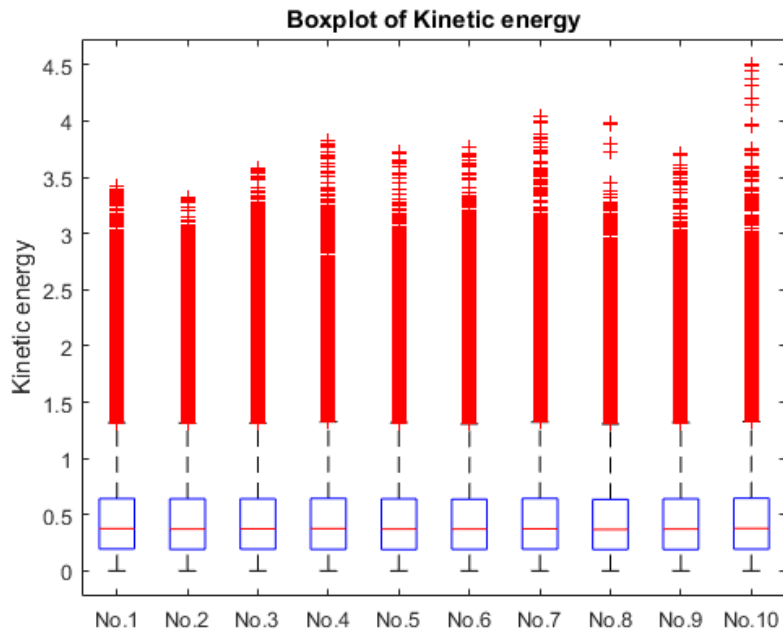


图 5.6 粒子动能统计箱线图

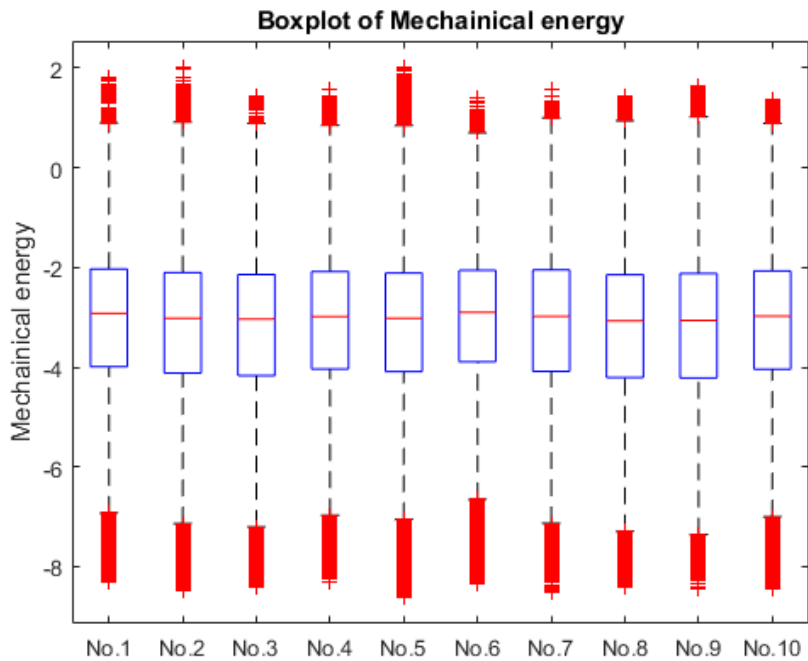


图 5.7 粒子总能统计箱线图

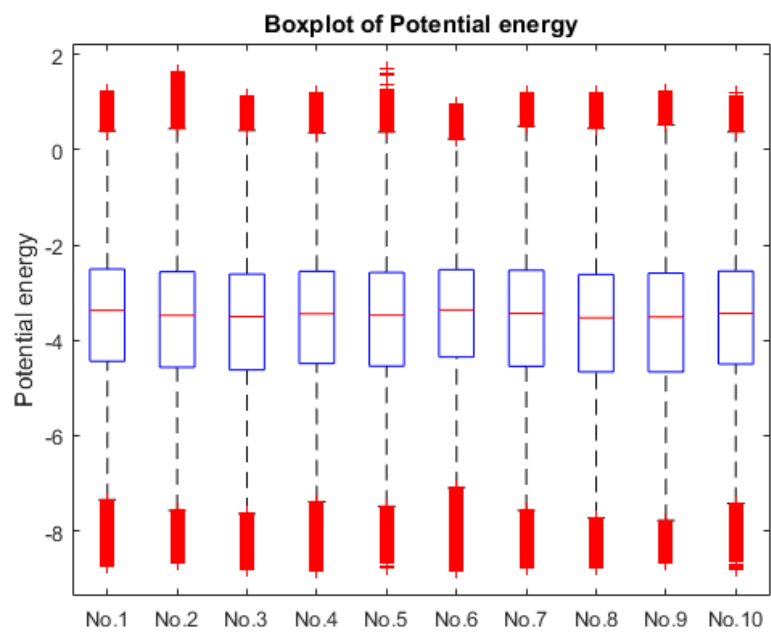


图 5.8 粒子势能统计箱线图

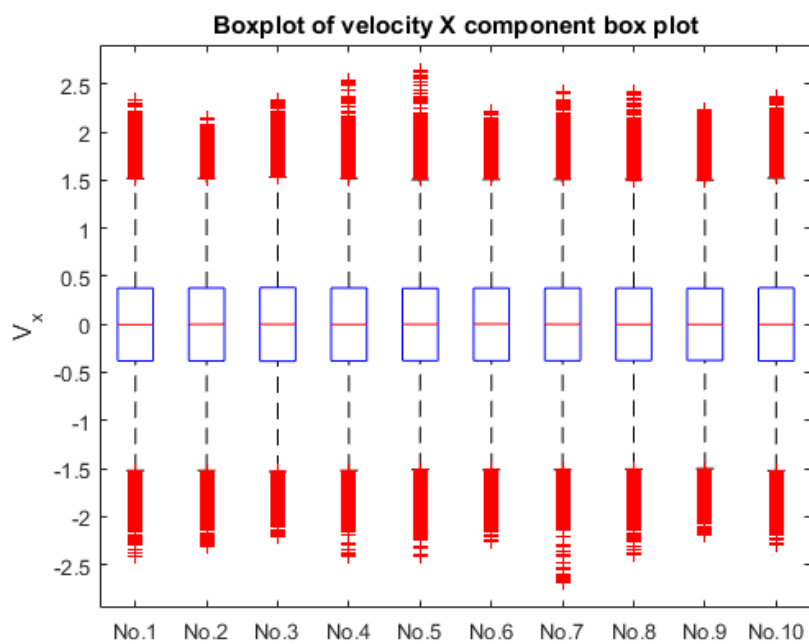


图 5.9 粒子 X 方向速度统计箱线图

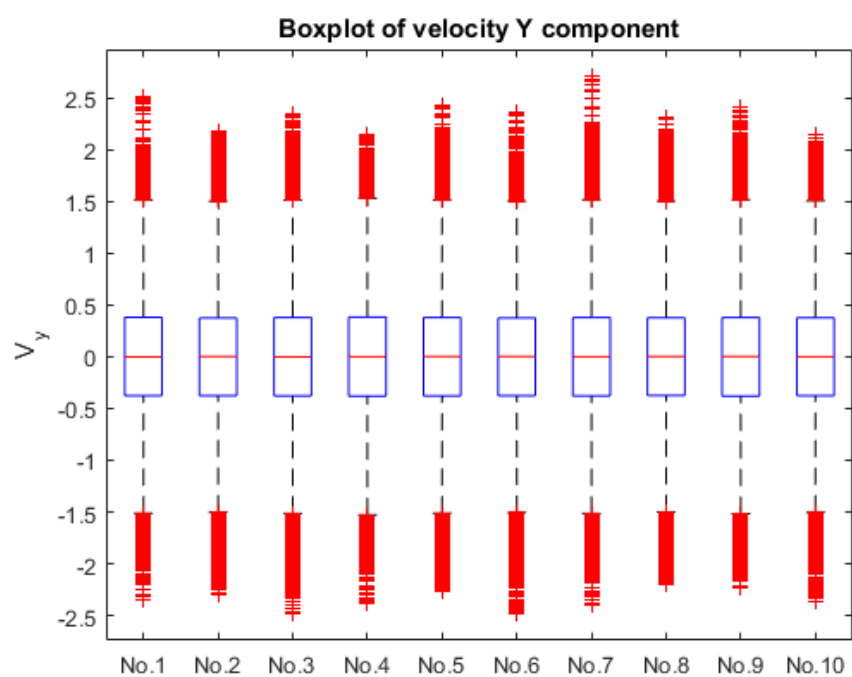


图 5.10 粒子 Y 方向速度统计箱线图

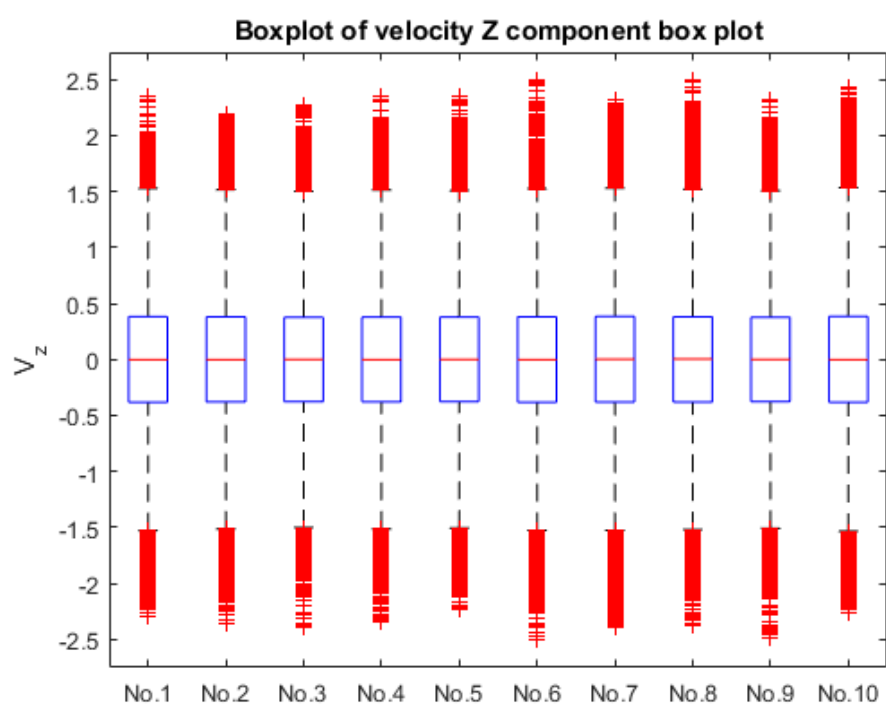


图 5.11 粒子 Z 方向速度统计箱线图

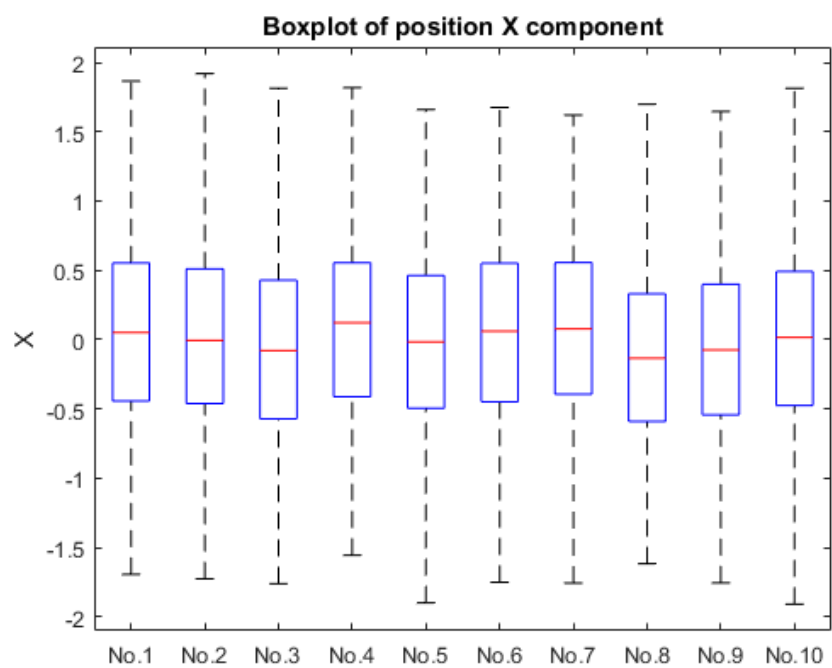


图 5.12 粒子 X 方向坐标统计箱线图

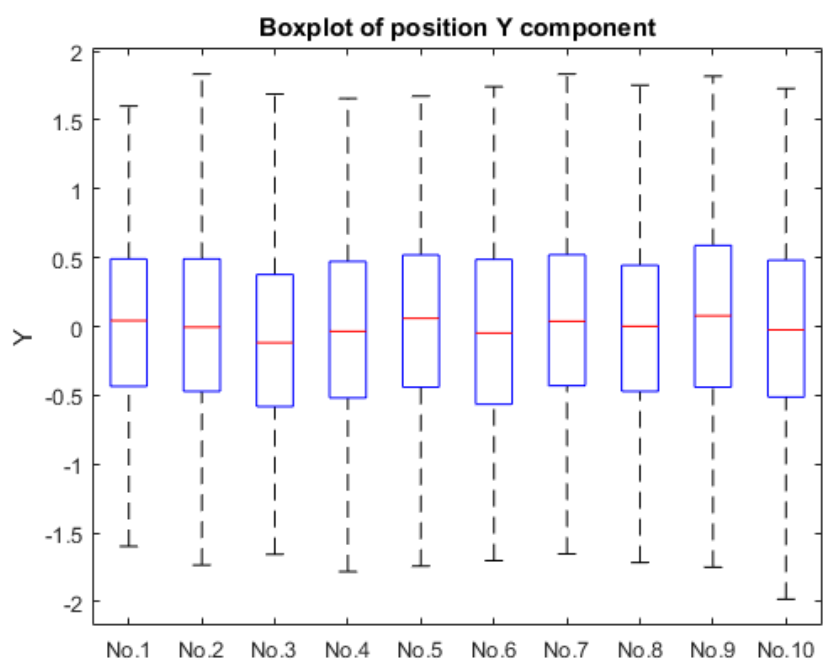


图 5.13 粒子 Y 方向坐标统计箱线图

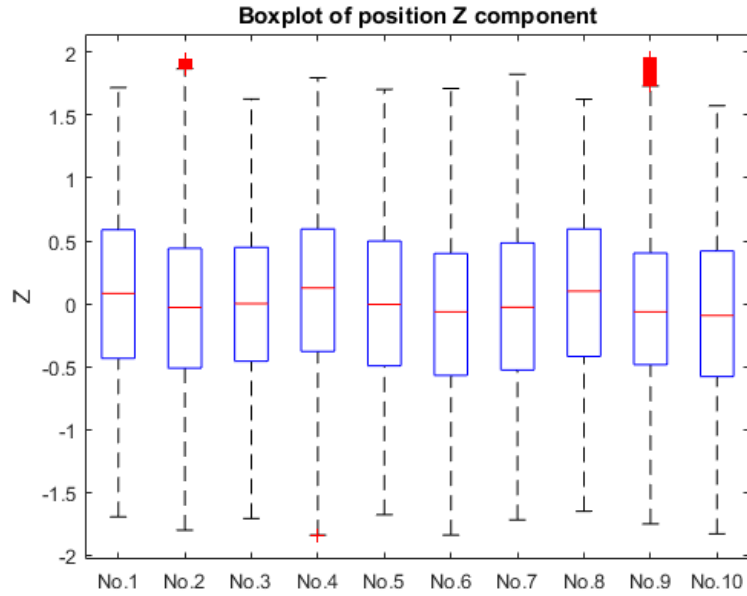


图 5.5 粒子 Z 方向坐标统计箱线图

从统计箱线图中可以看出对于每个粒子的动能似乎仍然是均分的。其余的规律尚不明确。

(4) 相关性分析

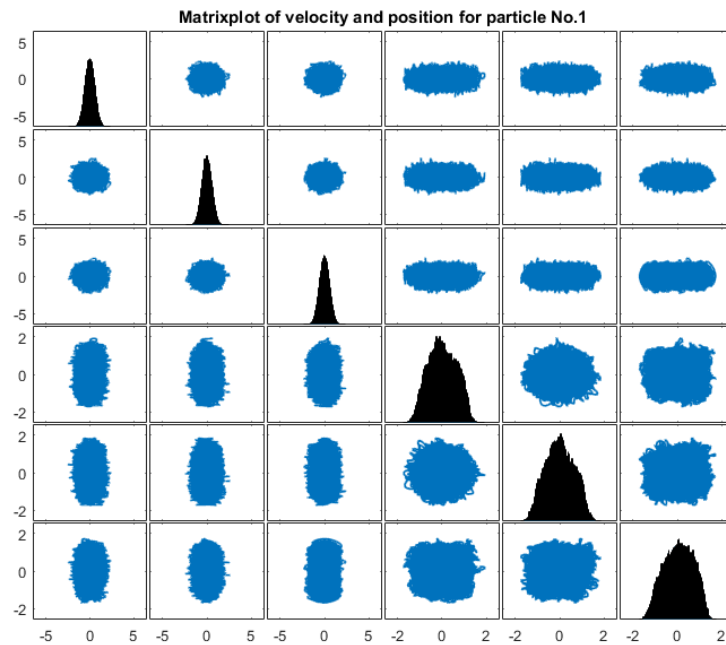


图 5.6 粒子 1 速度和坐标矩阵图

从图 5.6 中可以看出，粒子 1 的速度分布式呈现类似高斯分布的，而从速度和坐标的相图中可以看出，速度和坐标是独立的，同时我们也看到粒子 1 的每个

速度分量与粒子 1 的每个坐标分量都是彼此独立的，也就是速度分量是两两独立的，坐标分量也是两两独立的，并且速度和坐标独立。这里的独立指的是线性独立，因为从矩阵图中非对角元可以看出散点图基本上是各向同性的圆或椭圆，椭圆是因为两个变量的标度不同。

(5) 系综能量分布

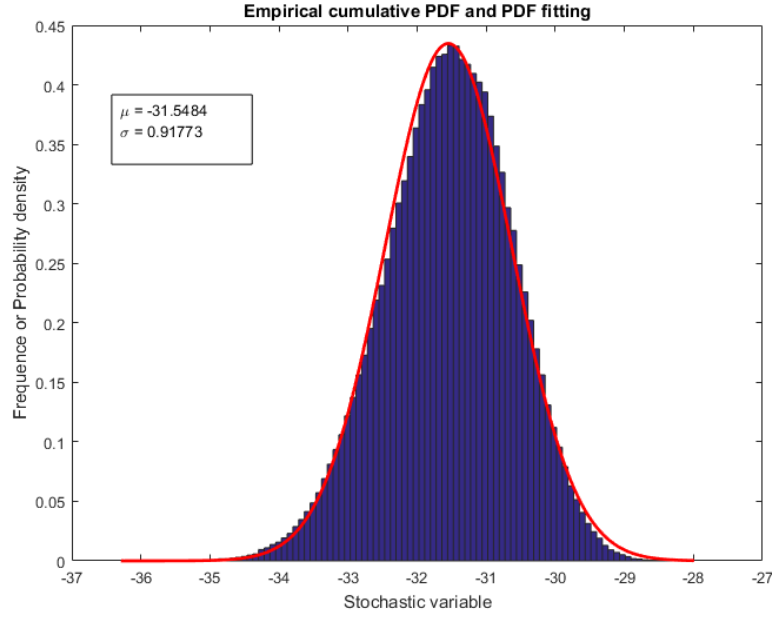


图 5.7 微正则系综的能量分布

我们模拟的系综是微正则系综，但是从系综能量的分布来看并不是微正则的，而是有一定的能量展宽，并且呈现出高斯分布的形状。造成这个的原因可能和热浴算法以及数值误差有关。也就是按照理论这个分布应该是下面的形式：

$$\rho(E) = \delta(E - E_o)$$

但是实际上由于诸多其它的因素导致的扰动，使得这个分布成为下面的形式：

$$\rho(E) = \left(\frac{1}{2\pi\sigma} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{(E - E_o)^2}{2\sigma} \right]$$

事实上这个就相当于能量分布被展宽了。

5.2 正则系综模拟

(1) 平衡判定

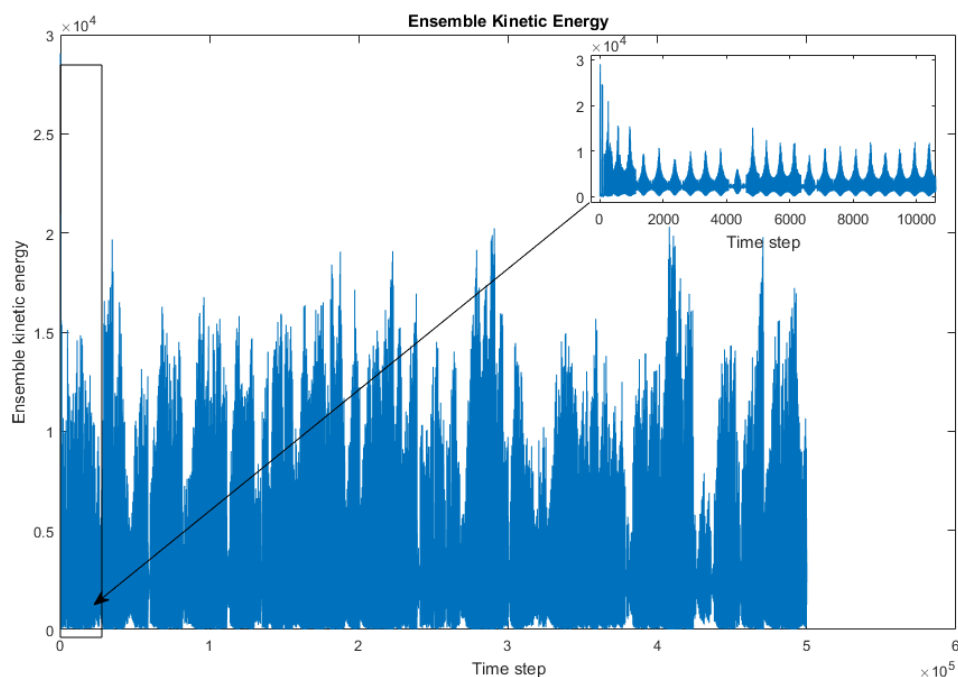


图 5.8 系综动能时间序列

因为我们模拟的是正则系综，因此动能是判断系统是否达到平衡（热平衡）的重要依据，因此我们在数据分析的时候画出系综总动能的时间序列，如图 5.8，从图中看出大约在 10000 次输出后系统就到达了平衡状态，因此我们取 10000 次输出后的数据认为是系统平衡态的时间样本并进行后续的分析。

(2) 粒子轨迹与系统相空间庞加莱截面

粒子运动轨迹可以直观的展示出粒子的运动，由于受到外势场的约束和在远处分子力是想吸引的，粒子会被约束在一个区域内，从粒子运动轨迹图中可以看出粒子被约束在一个大致半径为 100 的球体内。因此，在计算系统压强的时候系统边界就按照半径为 100 的球体来计算。

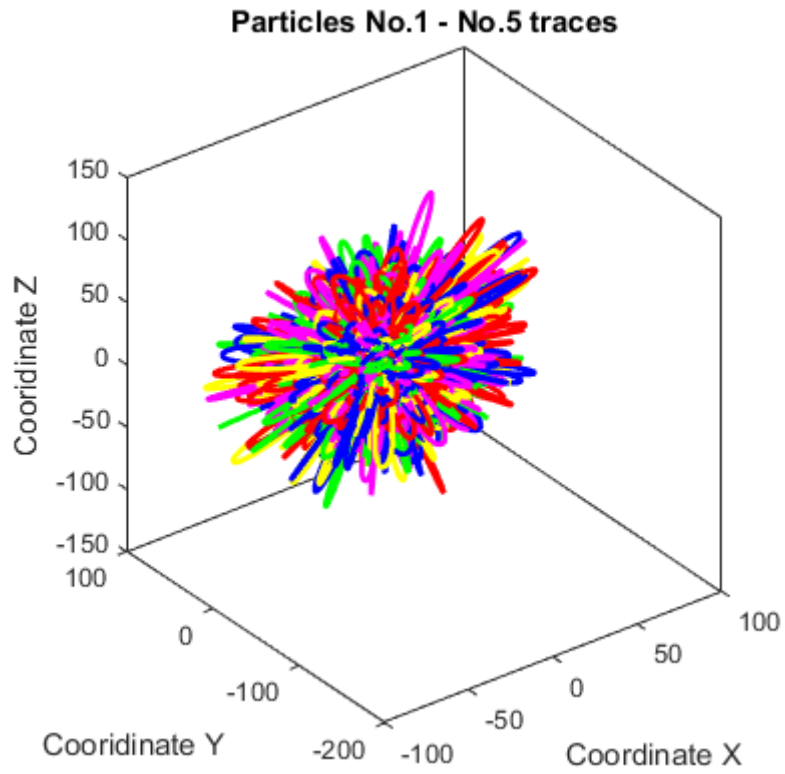


图 5.9 1 到 10 号粒子运动轨迹

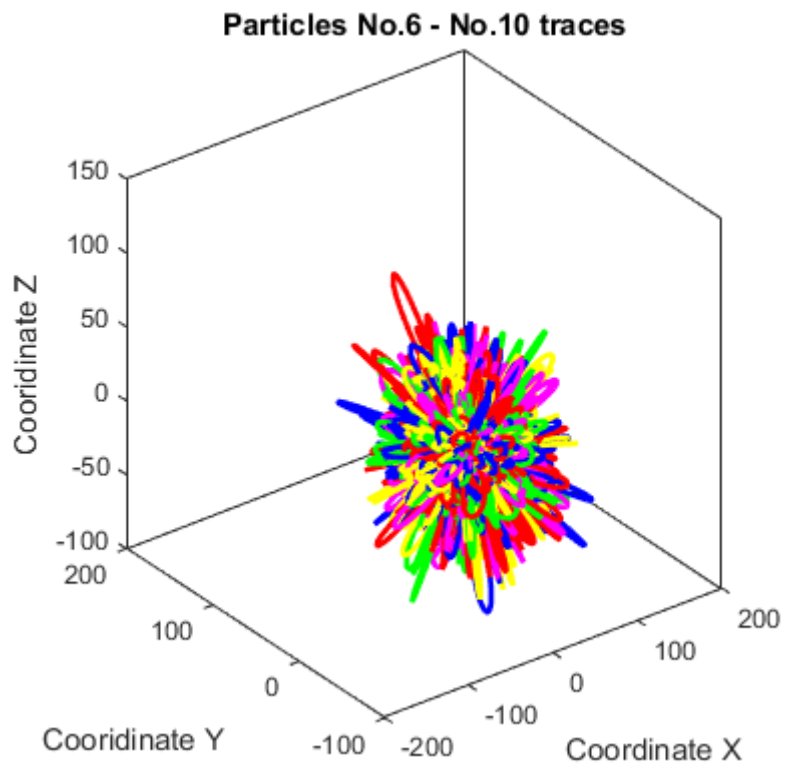


图 5.10 6 到 10 号粒子运动轨迹

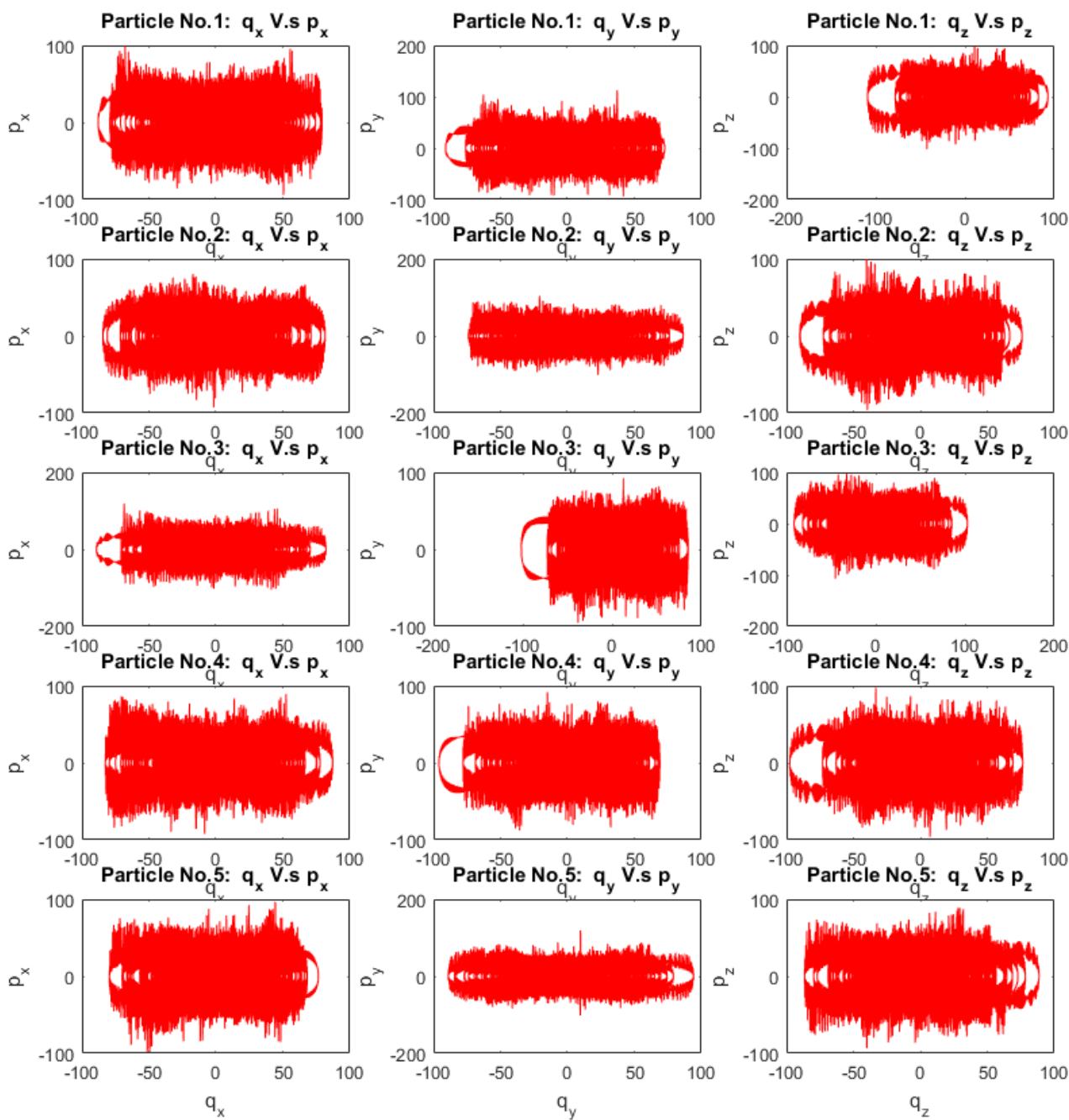


图 5.11 1-5 号粒子的相空间轨迹庞加莱截面

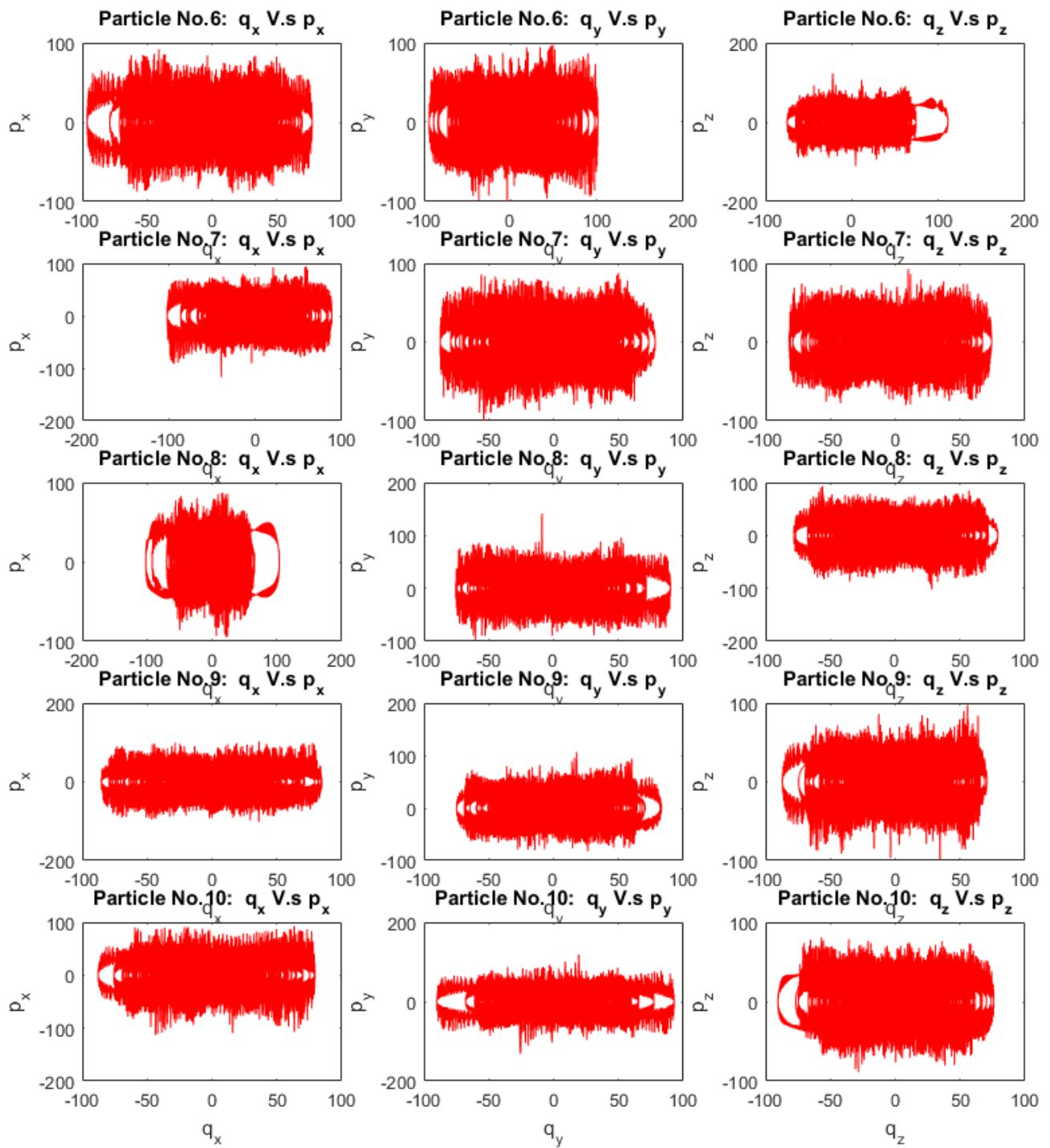


图 5.12 6-10 号粒子相空间轨迹的庞加莱截面

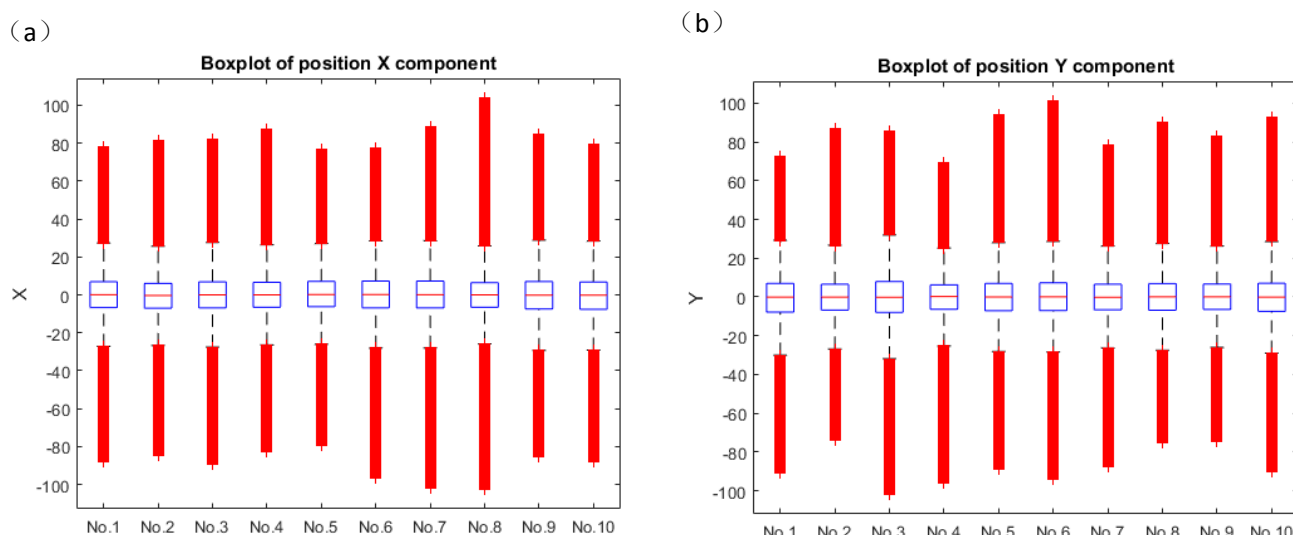
对于三维十个粒子构成的系综，其相空间的维数为 30 维，为了能够反映一些相空间轨迹的信息，我们这里采用绘制相空间庞加莱截面的方式来绘制相轨迹在二维相空间的子空间里的投影。分析图 5.11 和图 5.12 我们可以发现粒子的相轨迹基本上遍历了相空间，达到了混沌的状态，但是我们也看到相空间里面存在粒子到达不了的空洞区域，并且调整 Nose-Hover 恒温器的惯性参数并不会明显改善这个问题，因此各态遍历假设并不能很好满足的，后面的分析中可以看出这个引起的相关问题。我们认为相空间不能被遍历的原因是是因为粒子太少，二维情形 10 个粒子可能足够了，但三维情形由于多了一维导致 10 个粒子构成的系统还是太小，因而全局 Nose-Hover 热浴的效果并不好。

(3) 数据总体统计分析

下面以及后续的分析属于数理统计分析的内容，因此有必要按照数理统计的常规流程进行问题分析，并在分析过程中回答题目中的问题。由于 MATLAB[®] 软件具备较强的统计分析工具箱，因此我们使用这个工具箱完成相关的分析。

我们关心的关于每个粒子的统计量主要有下面的几个：粒子的位置，粒子的速度，粒子的动能，粒子的势能，粒子的机械能。箱线图能够很好的反映出这些数据的分布趋势。

粒子位置时间样本箱线图：



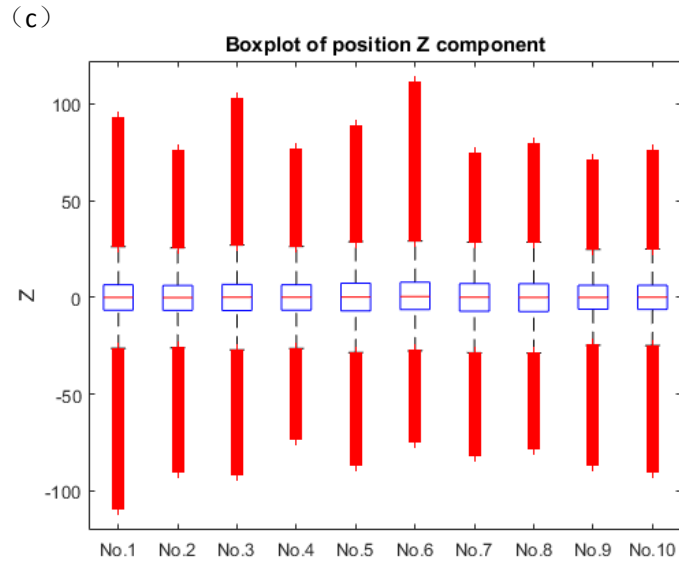


图 5.13 (a) (b) (c) 粒子坐标统计箱线图

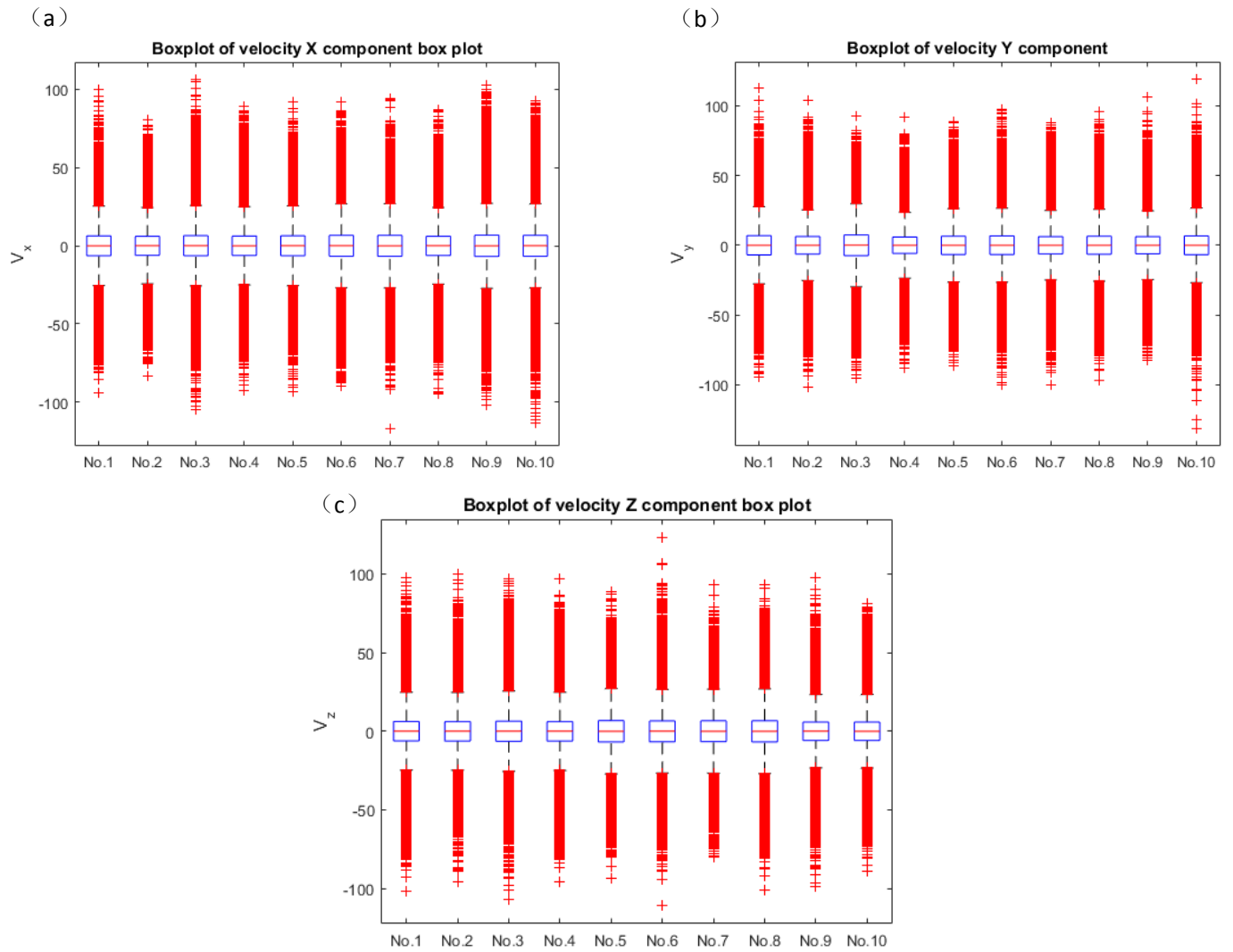


图 5.14 (a) (b) (c) 粒子速度统计箱线图

分析粒子位置样本的箱线图（图 5.13）可以看出，不同粒子位置分布的中位数是不相同的，但是上四分位数和下四分位数间间隔基本一致，再看粒子位置分布的上边缘和下边缘可以确定粒子的系统边界大约是一个半径为 100 的球。分析粒子速度样本的箱线图（图 5.14）我们得到，所有粒子速度分布的中位数都是 0，并且上四分位数和下分位数之间的间隔也是基本相同的，同时数据分布具有很好的对称性，因此速度样本可能存在正态性，从箱线图中还看到偏离整体的离群有些偏多。

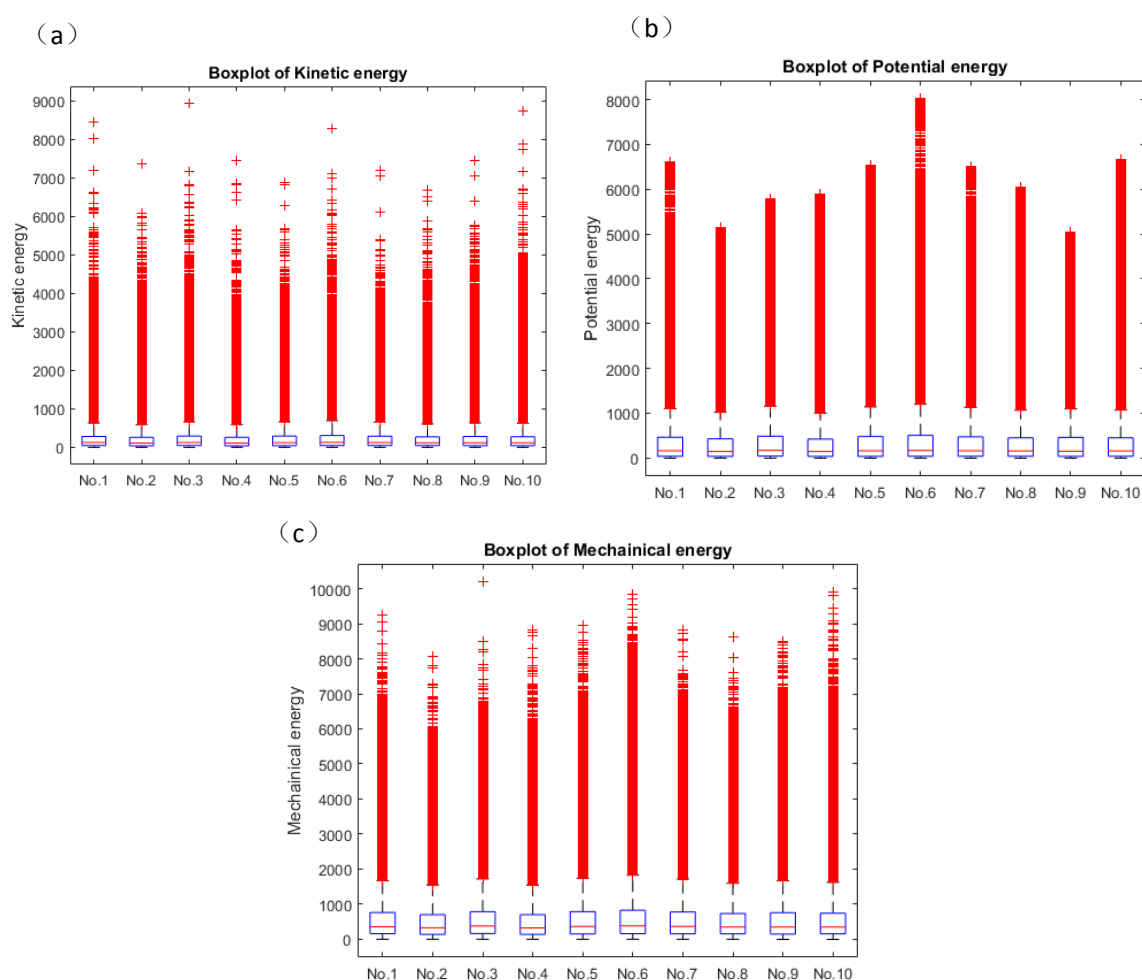


图 5.15 (a) (b) (c) 粒子能量统计箱线图

分析粒子动能样本的箱线图和粒子势能样本的箱线图（图 5.15），所有粒子动能的中位数都基本上都是 1，说明动能均分在了每个粒子上，并且上下四分之一分位数之间的间隔也基本一致，同时我们也看到每个粒子都有大量的离群数据，

并且离群数据偏差还很大，这说明我们用的恒温器离散算法性能不是太好，动能随时间震荡剧烈，也可能是系统太小，粒子的数目太少了造成的。不同粒子的势能中位数有所不同，同时上下分位数之间的间隔基本一致，造成样本方差的原因可能是相同的。同样势能和机械能都有很多的离群数据并且偏差也比较大。

(4) 相关性分析

相关性分析的主要对象是所有粒子速度的所有分量，所有粒子的势能，单个粒子的速度和位置。同时为了方便，在这里使用矩阵图的方式，来观察数据的相关性，不进行严格的线性相关性分析以及假设检验。

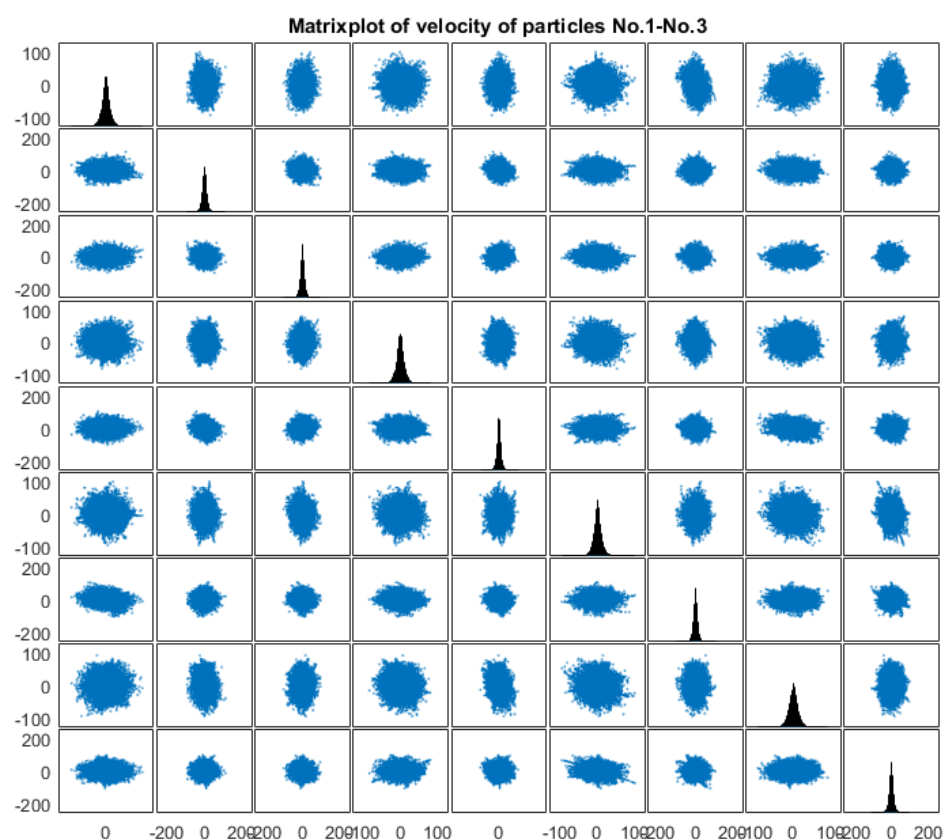


图 5.16 1-3 号粒子各个速度分量的矩阵图

这里需要说明图 5.16 是按照下面的方式做出来的，9 个变量排列方式分别如下：

$$(v_x^1, v_y^1, v_z^1; v_x^2, v_y^2, v_z^2; v_x^3, v_y^3, v_z^3)$$

然后随机变量和自己时间做条形图，可以展示出这个随机变量自己的统计分布规律，不同变量之间两两相互作图，可以展示出变量两两之间的规律比如相关性。分析这个矩阵图，可以看出速度变量自己呈现的钟形的正态分布，然后不同变量之间做的散点图基本上是一个圆形区域分布，所以基本上可以排除里面存在的线性相关性。因此无论是不同的粒子的速度还是不同的速度分量，基本上是统计独立的，其数学表达如下：

$$\rho(v_x^1, v_y^1, v_z^1; v_x^2, v_y^2, v_z^2, v_x^{10}, v_y^{10}, v_z^{10}) = \rho(v_x^1) \rho(v_y^1) \rho(v_z^1) \rho(v_x^2) \rho(v_y^2) \rho(v_z^2) \rho(v_x^{10}) \rho(v_y^{10}) \rho(v_z^{10})$$

对于不同的粒子有些统计规律是一致的，所以这里我们只挑选出粒子 1 进行更详细的分析（同时这也是按照题目中的要求完成的）：

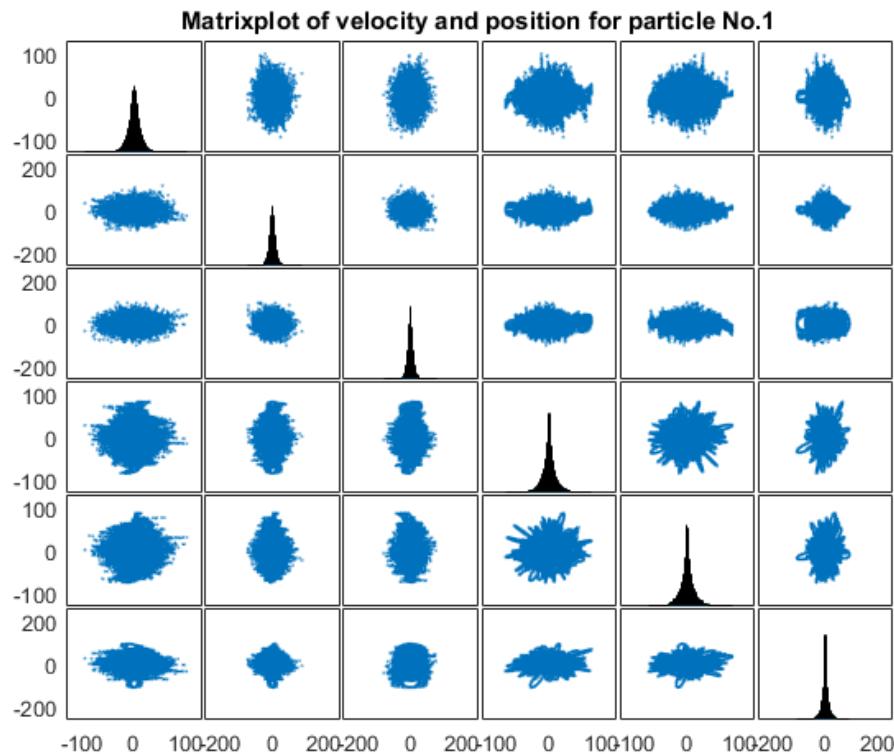


图 5.17 1-3 号粒子各个速度分量的矩阵图

在图 4.10 中我们画出粒子 1 的速度和位置随机变量的矩阵图，变量顺序如下：

$$(v_x, v_y, v_z, x, y, z)$$

从图中可以看出粒子速度分布具有类似正态的特点，同时通过看不同变量之间做的散点图可以知道速度和位置是统计独立的，因为随机变量两两之间相互做

的散点图基本上是呈现圆形或椭圆分布的。而且不同的速度不同的位置之间也是线性独立的，也就是这六个随机变量两两统计独立。由于每个粒子都是这样的规律，粒子之间也是这样的，因此我们可以推断系统在达到统计平衡后 $\rho(u)$ 和 $\rho(r)$ 是独立的也就是有下面的数学表达式：

$$\rho(u, r) = \rho(u) \rho(r)$$

(5) 粒子 1 的 Y 方向速度与 X 方向坐标的分布估计

在前面的小节中已经说明了，不同粒子不同速度分量之间的分布是基本相同的，并且之间是独立的，所以不失一般性，这里只分析粒子 1 的 Y 方向的速度分布和 X 方向位置分布。由统计物理的知识我们知道，对于粒子构成的正则系综的速度分布是麦克斯韦玻尔兹曼分布：

$$f(\vec{v}) = f(v_x) f(v_y) f(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2T} \right)$$

我们只考察 X 方向的分量：

$$f(v_y) = \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{mv_y^2}{2T} \right)$$

有上面结果的原因是和各态遍历以及能量均分原理有关的。考虑到系综的温度为 150，质量也是单位 1 所以上面的公式又可简化成：

$$f(\vec{v}) = f(v_x) f(v_y) f(v_z) = \left(\frac{1}{300\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}{300} \right)$$

$$f(v_x) = \left(\frac{1}{300\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{v_x^2}{300} \right)$$

上面 Y 方向的速度分布就是需要进行验证的，因此我们得到了一个正态分布参数估计的问题：

$$f(v_x) = \left(\frac{1}{2\pi\sigma^2} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{(v_x - \mu)^2}{2\sigma^2} \right]$$

希望求出参数 $(\hat{\mu}, \hat{\sigma})$ 的估计值，利用 MATLAB^R 的统计工具箱可以很容易做到。结果如下：

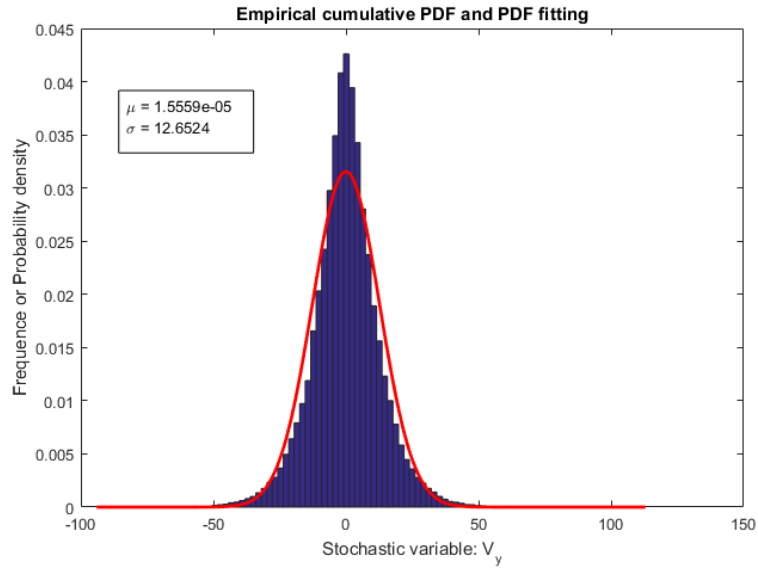


图 5.18 粒子 1 y 方向速度分布的估计

基于概率论的统计物理给出这个分布的参数值为 $\mu = 0, \sigma = \sqrt{150} \approx 12.2474$, 而基于确定性微分方程理论的分子动力学模拟结果给出这个分布的参数估计值为 $\hat{\mu} = 1.5559 \times 10^{-5}, \hat{\sigma} = 12.6524$, 这个估计和理论值相比的误差是相当小的。所以这里我们回答了题目中的另一个问题, 系统达到平衡后速度确实是服从麦克斯韦分布的, 而且不同分量和不同粒子的速度之间是独立的, 动能均分到每一个粒子和每一个方向 (系统的总的动量自由度)。与我们前面统计力学的理论推导的结果是一致的, 分子动力学模拟数值上验证了基于概率论的统计物理的预测。

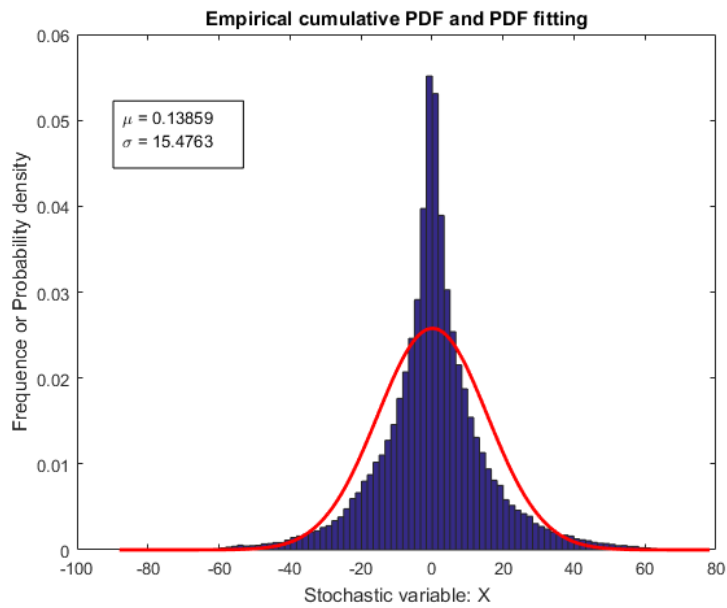


图 5.19 粒子 1 x 方向坐标分布的估计

我们在前面的统计物理推导部分曾经预测，粒子 1 的 X 方向的分布具有下面的形式：

$$\rho(x) = [Q_N(N, V, T)]^{-1} \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \frac{x^2}{2}\right)$$

同样这也是一个高斯分布，需要估计的参数和前面速度的分布式类似的，基于概率论的统计物理给出这个分布的参数值为 $\mu = 0, \sigma = \sqrt{150} \approx 12.2474$ ，而基于确定性微分方程理论的分子动力学模拟结果给出这个分布的参数估计值为 $\hat{\mu} = 0.1385, \hat{\sigma} = 15.4$ ，这个估计和理论值相比有一定的差距，前面的统计物理推导忽略了分子的内部相互作用，所以在粒子 1X 方向坐标的分布上与统计物理的结果有一定偏离是可以想象的。

(6) 系综压强

运用维里定理求出粒子系统的压强，对于维里定理的叙述已经在前面完成了，下面我们直接利用前面的结论。

对于内力的维里函数为：

$$W^{internal}(r_i) = \sum_i r_i \cdot f_i^{internal}$$

因此我们在计算机模拟的过程中要计算和记录这个量，因此这个量也是一个时间序列，它的样本经验分布密度如下：

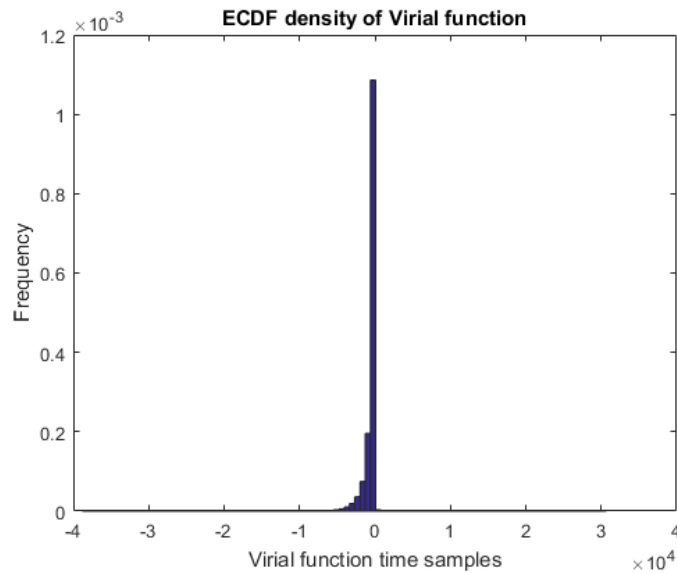


图 5.20 维里函数经验分布密度

而压强由维里函数的系综平均给出，这里的系综平均我们做时间平均。

$$p = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{1}{2V} \left\langle \sum_i r_i \cdot f_i^{\text{internal}} \right\rangle$$

系统粒子数目 $N=10$ ，系统温度 $T=150$ ，由于归一化 $k_B=1$ 。系统体积：

$$V = \pi r^2 = 225\pi$$

$$\text{求得： } pV(r) = 1.3378 \times 10^3$$

$$\text{最后系统压强： } p = \frac{9.0390}{225\pi} \approx 1.8926$$

在前面的统计力学推导部分我们得到系综压强的表达式：

$$P = \frac{NkT}{V} \frac{(3 - 5aN^{2/3})}{3 \left(aN^{2/3} - 1 \right)}, \quad a = \frac{2}{5} (\pi)^{-2/3} \left(\frac{3}{4} \right)^{5/3} \frac{1}{k_B T}$$

或者写成：

$$PV(R) = NkT \frac{(3 - 5aN^{2/3})}{3 \left(aN^{2/3} - 1 \right)}$$

在这里的温度为 150，玻尔兹曼常数为单位 1，粒子数目为 10。所以可以得到带入具体数值后的上式：

$$pV(R) = - \frac{2500 \left(-6V^{2/3} + 120\pi^{2/3} \right)}{-6V^{2/3} + 200\pi^{2/3}}$$

如果我们用数值求得的 $pV(r) = 1.3378 \times 10^3$ 代入上式，我们可以得到系综有效半径：

$$R = 17.3129$$

也就是说这个统计力学方法并忽略粒子相互作用后得到的压强公式效果还不错。

(7) 动能涨落

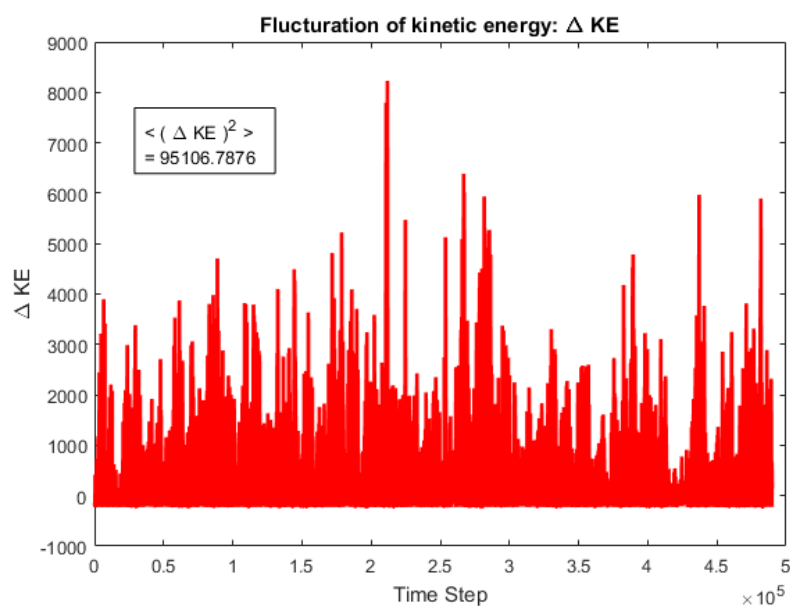


图 5.21 系综动能的涨落

我们也可以通过分子动力学数值的方法求出系综动能的涨落，我们将动能时间序列减去其样本均值，这样我们就得到了动能脉动量的时间序列，再对这个时间序列做时间上的统计平均就可以得到动能的涨落。从图中可以看出这个涨落量为：

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = 95106.7876$$

是一个非常大的量，而造成这个的原因和我们的热浴算法有关，并且和粒子数目也有关，经过我们对模拟后的分析我们认为对于三维情形建议至少采用 30 个以上的粒子，这样也许能让系综动能的涨落小很多。

小组成员分工：

杨阳（组长）	程序编写与校核、数据后处理、论文编写、部分公式推导以及校核
黄裕函	部分公式推导、部分程序编写
周文丰	其它
刘乔	其它
翁翕	其它

程序附录:

说明: 由于部分计算程序按照高计算量的大问题编写, 所以程序较长, 只列出程序的顶部的注释。

1. 分子动力学微正则系综模拟 Fortran 程序

程序名: TenBodyMD.f90 作者: 杨阳 注: 程序较长, 略		
!%%%		
!%%%		
! Program name: FiveBodyMD.f90		
!		
! Program Purpose:		
! Solve 3D ten-bodies problem in molecule		
simulation. (Microcanonical Ensemble)		
! Version message:		
! Date	Programmer	Description of change
!	=====	=====
=====		
! 1. 36/4/2016	Yang Yang :-)	Source Code
!		
!		
!		
! A brief algorithm introduction:		
! First time step is caculated using velocity-verlet algorithm and		
other time step is		
! caculated using verlet algorithm. Velocity is caculated using		
centered differential scheme.		
! $r(0 + \Delta t) = 2r(0) - \Delta t * v(0) + \frac{1}{2} \Delta t^2 a(0)$		
!! $v(0 + \Delta t) = v(t) + \frac{1}{2} \Delta t [a(0) + a(0 + \Delta t)]$		
! $r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \Delta t^2 a(t)$		
! $v(t) = [r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)] / 2\Delta t$		
! $v(N) = [r(N) - r(N - \Delta t)] / \Delta t$		
! external field : $V(r) = \frac{1}{2} r^2$		
! internal reaction : Leonard-Jones 6-12 potential $V(r_{ij}) =$		
$4[(\frac{1}{r_{ij}})^{12} - (\frac{1}{r_{ij}})^6]$		
!%%%		
!%%%		

2. 分子动力学正则系综模拟 Fortran 程序

程序名: TenBodyMD.f90	作者: 杨阳	注: 程序较长, 略
<pre> !%% %% ! Program name: FiveBodyMD.f90 ! ! Program Purpose: ! Solve ten-bodies probelm with Nose-Hoover Thermostat in molecule simulation. ! Version message: ! Date Programmer Description of change ! ===== ===== ! 1. 36/4/2016 Yang Yang :-) Source Code ! ! ! ! A brief algorithm introduction: ! First time step is caculated using velocity-verlet algorithm and other time step is ! caculated using verlet algorithm. Velocity is caculated using centered differential scheme. ! \$r(0 + \delta t) = 2r(0) - \delta t*v(0) + \frac{1}{2} \delta \t^2 a(0)\$!!\$v(0 + \delta t) = v(t) + \frac{1}{2} \delta t [a(0) + a(0 + \delta t)]\$! \$r(t+\delta t) = 2r(t) - r(t - \delta t)+ \delta \t^2a(t)\$! \$v(t) = [r(t + \delta t) - r(t - \delta t)] / 2\delta t\$! \$v(N) = [r(N) - r(N - \delta t)] / \delta t\$! external field : \$V(r) = \frac{1}{2} \r^2\$! internal reaction : Leonard-Jones 6-12 potential \$V(r_{ij}) = 4[(\frac{1}{r_{ij}})^{12} - (\frac{1}{r_{ij}})^6]\$! Nose-Hoover thermostat: \$zeta(t_delta t) = zeta(t) + frac{\Sigma m_{i}v_{i}^2 - N_{f}T}{Q} \delta t\$ ~ O(delta_t) %% %% </pre>		

3. 分子动力学数据后处理 MATLAB 程序

程序名: MDDataAnalysis.m	作者: 杨阳	注: 程序较长, 略
%% %% %%%% Program name : MDDataAnalysis.m %%%% Program Author: Yang Yang %%%% Data : 30/4/2016 %%%% Version: V1.0 %%%% copyright: Author only! %%%% input file format: result.txt %%%% data column (%%%% t, x1, y1, z1, u1, v1, w1, fx1, fy1, fz1, k1, p1, %%%% x2, y2, z2, u2, v2, w2, fx2, fy2, fz2, k2, p2, %%%% %%%% x10, y10, z10, u10, v10, w10, fx10, fy10, fz10, k10, p10) %% %%		