

第二章 重要抽样的 Monte Carlo 模拟

§2.1 统计力学基础

本节中我们主要复习经典统计力学理论,其中的一些基本概念和计算公式是后续的 Monte Carlo 模拟和分子动力学计算机模拟的基础。

2.1.1 相空间理论

2.1.1.1 相空间

经典统计力学考虑的是一个多自由度(原则上是无限多)的力学体系,这些自由度一般是粒子的坐标和动量,或者是磁矩即自旋。经典体系意指这些自由度是可对易的,以这些自由度为坐标展开的空间即为相空间。如 N 个粒子的 $3N$ 个位置坐标 (q_1, \dots, q_{3N}) 和 $3N$ 个动量 (p_1, \dots, p_{3N}) 构成 $6N$ 维相空间,相空间中的一个点代表力学体系的微观状态,相应的 $6N$ 个坐标组成体系的一个构型(注意:不是 3 维位置和 3 维动量空间,且 N 个粒子在空间中占 N 个点)。

每个坐标值 q_i 和 p_i 随时间的演变由经典力学的正则方程决定,

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (i=1, \dots, 3N) \quad (2.1.1.1-1)$$

其中 $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ 是体系的 Hamilton 量,是所有粒子坐标和动量的函数,这里我们用矢量 \mathbf{q} 表示所有 $3N$ 个位置坐标。随着时间的发展,坐标值 (\mathbf{q}, \mathbf{p}) 也在连续地变化,因此相空间中的代表点走出一条轨迹(图 2.1.1.1-1),其轨迹的运动方向完全由速度矢量 $\mathbf{v} = (\dot{\mathbf{q}}, \dot{\mathbf{p}})$ 给出,因而通过相空间中任一点的轨迹只能有一条。当力学体系从不同的初态出发时,在相空间中就沿着不同的轨迹而运动,这些轨迹是不相交的(否则自相交点出发有两条轨迹)。但当 H 显含时间 t 时,经过某一点的轨迹在不同时刻的方向可以不同,因此轨迹可能相交。

代表点的轨迹只能在相空间中的一个有限区域内运动,因为有限的体积 V 限制了 \mathbf{q} 的取值范围,而有限的能量 E 限制了 \mathbf{q} 和 \mathbf{p} 。特别是,对于能量守恒的保守系统,轨迹限于在相空间中由 $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = E$ 确定的曲面上运动。如果总能处于 $(E, E + \Delta E)$ 的一个区域范围内,则轨迹限制于一个厚为 ΔE 的曲面壳层里。

2.1.1.2 统计系综

对于由微观粒子组成的宏观

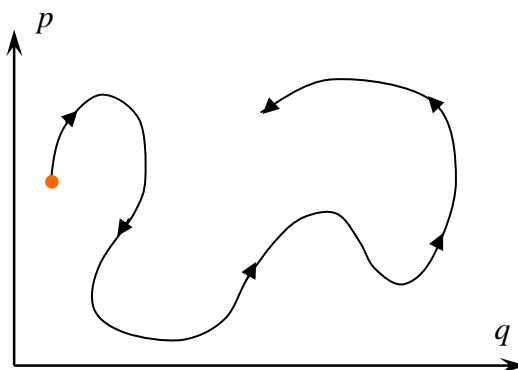


图 2.1.1.1-1 一个力学体系的代表点在相空间中随时间发展所走过的轨迹。

系统, 我们并不想知道所有粒子的坐标、动量、角速度等微观力学量, 首先没有必要了解那么详细, 另外这些量是不可测量的, 只有平均的物理量如压力等才是可测的, 从微观的角度来说测量仪器的响应很慢, 测量结果是多个粒子在一段长时间内作用的平均效应, 即使可以作瞬时测量, 其瞬时值与平均值差别也是很小的 (对于 $N \sim 10^{23}$ 的体系, 涨落误差是 $1/\sqrt{N}$)。因此统计力学的中心思想是用几个宏观物理量 (如粒子数 N 、体积 V 、温度 T 、压强 P 、能量 E 、化学势 μ 、比热 C 等) 代替 $6N$ 个描述微观状态的自由度。而宏观量可以对所有粒子的微观参量求平均值而得到。之所以要用平均值是因为微观状态的数目要远远大于宏观状态的数目, 即一个宏观态实际上是由许多微观态实现的, 或者说, 粒子体系必须满足相同的宏观约束条件, 但其微观状态可以有差别。对于大量粒子组成的体系, 宏观性质对微观细节并不敏感。

关于平均值, 其定义有两类。首先我们想到, 可以对一个物理量 A 沿相空间中代表点随时间的演化的一条轨迹进行长时间平均, 即

$$\bar{A} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A[\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t)] dt \quad (2.1.1.2-1)$$

这正是我们在分子动力学中所要做的, 只不过分子动力学中限于计算资源的考虑, 模拟体系的粒子数和总时间都要远远小于实际情况。

系综是统计力学中引入的一个重要概念。我们将力学体系在相空间中的轨迹作多个拷贝, 每一瞬时来看, 每个拷贝中只有一个点, 将所有拷贝放入同一相空间中组成一个系综 (图 2.1.1.2-1)。系综因此定义为是由大量性质完全相同的力

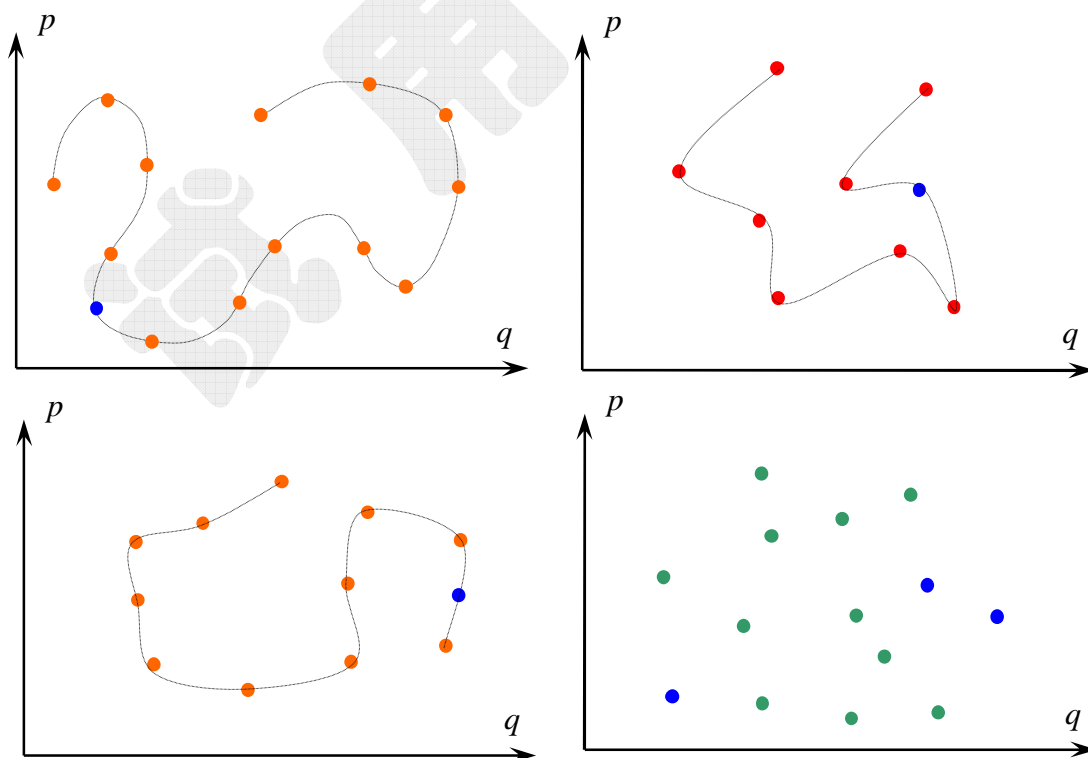


图 2.1.1.2-1 系综是一个瞬间对多个相同力学体系拷贝所组成的代表点集合。左上、右上、左下图分别是同一个力学系统轨迹的 3 个拷贝 (由于初始条件可以不同, 轨迹也不同)。右下是系综的示意图, 其中的三个点分别取自前面的三个力学系统的拷贝。

学体系而构成的, 每个体系各处在一运动状态而且是独立的。则相空间中弥漫着大量代表点, 每个点是系综的一个组成单元, 这些点云集在相空间中的一定区域里。当时间变化时, “星云”中的这些点当然也要走出连续发展的轨迹(实际上力学体系的拷贝中初态可以不一样, 因为无法也无必要确定每个粒子的初态, 所以这些轨迹可以不重合)。但是, 这里我们不再关心体系的时间演化。按照各态历经假设, 当力学体系从任意初态开始运动后, 只要时间足够长, 所有在能量曲面上的一切微观状态都要经过。因此, 对一条轨迹长时间的平均完全等效于瞬时对系综中所有代表点的平均。

因为相空间中系综代表点有一定的密度分布, 设其为 $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}; t)$, 求系综平均时须将它作为权重因子, 因此宏观量的所有可能微观状态的系综平均值为

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}; t) d\mathbf{q} d\mathbf{p}}{\int \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}; t) d\mathbf{q} d\mathbf{p}}. \quad (2.1.1.2-2)$$

可以看出, ρ 相当于几率密度分布。上式中的积分遍及整个相空间, 但是实际上有贡献的主要集中于 ρ 值较大的区域。一旦函数 $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}; t)$ 已知, 则代入上式求积分, 即可由微观量求得相应的宏观量, 统计物理学的主要任务就可完成。因此如何确定函数 ρ 是统计物理学的关键问题, 而计算物理学则研究如何在给定的几率密度分布下计算积分 (2.1.1.2-2) 式。

一般来说, 系综平均可以是时间的函数。如果密度分布不显含时间,

$$\partial \rho / \partial t = 0, \quad (2.1.1.2-3)$$

则系综是定态的, 代表处于平衡态的体系。为了决定上述方程在什么情况下满足, 需要对相空间中代表点的运动做详细考察。

2.1.1.3 Liouville 定理

现在我们讨论相空间中点的几率密度是如何随时间变化的。Liouville 于 1838 年发表的定理称: 系综的几率密度在运动中不变, 其数学表达式为

$$d\rho/dt = 0. \quad (2.1.1.3-1)$$

因此, (2.1.1.2-2) 式中的平均值 $\langle A \rangle$ 于时间无关。

如图 2.1.1.3-1 所示, 考虑相空间中一个任意体积 Ω , 体积元是 $d\Omega = d\mathbf{q} d\mathbf{p} = dq_1 \cdots dq_{3N} dp_1 \cdots dp_{3N}$, 包围该体积的表面以 σ 表示, 对应体积元的面积元为 $d\sigma$ 。体积中的代表点随时间变化的速率为

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Omega} \rho d\Omega. \quad (2.1.1.3-2)$$

另一方面, 代表点流出该体积并通过表面 σ 的净速率为

$$\int_{\sigma} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} d\sigma = \int_{\sigma} \rho \mathbf{v} \cdot d\boldsymbol{\sigma} = \int_{\Omega} (\nabla \cdot \rho \mathbf{v}) d\Omega. \quad (2.1.1.3-3)$$

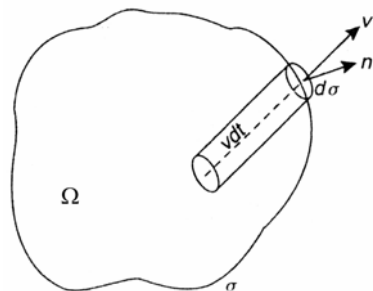


图 2.1.1.3-1 相空间中代表点流体的运动。

其中的 \mathbf{v} 是通过面积元 $d\sigma$ 时的速度, \mathbf{n} 是面积元法向。因为相空间中没有代表点的源或黑洞, 代表点的总数应该是守恒的, 故

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Omega} \rho d\Omega = - \int_{\Omega} (\nabla \cdot \rho \mathbf{v}) d\Omega. \quad (2.1.1.3-4)$$

对于任意的体积 Ω , 故得

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0, \Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \left\{ \frac{\partial(\rho \dot{q}_i)}{\partial q_i} + \frac{\partial(\rho \dot{p}_i)}{\partial p_i} \right\} = 0, \quad (2.1.1.3-5)$$

该方程相当于粒子流的连续性守恒方程。根据正则运动方程 (2.1.1.1-1) 式, 有

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} = - \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}, \quad (2.1.1.3-6)$$

则 (2.1.1.3-5) 式为

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) + \rho \sum_i \left\{ \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right\} \\ &= \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = \frac{d\rho}{dt} \end{aligned} \quad (2.1.1.3-7)$$

代入正则方程后, 简化为

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + [\rho, H] = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = 0, \quad (2.1.1.3-8)$$

此式即为 Liouvill 方程。它的含义是, 有一群代表点在一定的时间内由相空间中一个区域移到另一个区域, 则移动前后各区域内的代表点密度保持不变, 即随着代表点而运动的观察者来看, 代表点的局域密度是不随时间变化的(图 2.1.1.3-2)。

(2.1.1.3-8) 式与 (2.1.1.2-3)

式是不同的。Liouvill 方程

(2.1.1.3-8) 式是力学定律的结果,

总是成立, 而 (2.1.1.2-3) 式只是平衡态时的要求, 既可以满足也可能不满足。

两者同时成立时, 即达到平衡态时有

$$[\rho, H] = 0, \quad (2.1.1.3-9)$$

满足上式的一种情形是, 假定 ρ 除了不显含时间外 ($\partial \rho / \partial t = 0$), 它也不依赖于坐标 (q, p) , 即:

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = C. \quad (2.1.1.3-10)$$

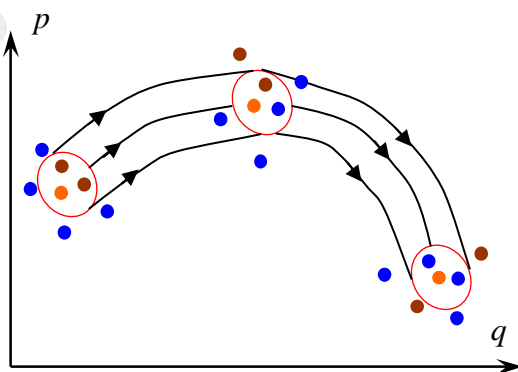


图 2.1.1.3-2 系综的代表点在相空间中随时间的运动时, 局域密度保持不变。

物理上这表示, 所选的系综体系在任意时间所有可能的微观状态都是均匀分布的, 系综的每个成员是等几率地分布于所有微观态中的, 这就是微正则系综, 其力学量的系综平均 (2.1.1.2-2) 式则为

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\Omega. \quad (2.1.1.3-11)$$

积分的分母是相空间中占据的体积。

另一种满足 (2.1.1.3-9) 式的一种情形是, ρ 是 Hamilton 量 H 的显函数, 它对坐标 (\mathbf{q}, \mathbf{p}) 的依赖性也是通过 H 随 (\mathbf{q}, \mathbf{p}) 的变化而实现的, 即

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \rho[H(\mathbf{q}, \mathbf{p})]. \quad (2.1.1.3-12)$$

将上式代入 $[\rho, H]$ 后即可验证 (2.1.1.3-9) 式。因此, 这是另一种实现定态系综的密度函数分布, 该系综就是正则系综, 其密度函数分布为 Boltzmann 分布

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \propto \exp[-H(\mathbf{q}, \mathbf{p})/kT]. \quad (2.1.1.3-13)$$

式中的 k 为 Boltzmann 常数。

2.1.2 系综理论

相空间代表点的集合和几率密度分布一起规定了一个系综, 它描述了在某种宏观约束条件下所有允许微观状态的概率, 其约束条件可以由一组外加宏观参量来表示。根据规定外加的条件不同, 我们区分几种系综: 微正则系综具有给定的 (N, V, E) , 特征函数是熵 $S(N, V, E)$; 正则系综有确定的 (N, V, T) , 特征函数是 Helmholtz 自由能 $F(N, V, T)$; 巨正则系综给定 (μ, V, T) , 特征函数是 Massieu 函数 $J(\mu, V, T)$; 等温等压系综给定 (N, P, T) , 特征函数是 Gibbs 自由能 $G(N, P, T)$ 。其中的参量是: 粒子数 N 、体积 V 、温度 T 、压强 P 、能量 E 、化学势 μ 。这些系综所处的环境可用图 2.1.2-1 总结, 下面我们求各系综的几率分布和物理量的表示, 更为详细的推导请参看统计力学的各种参考教材。

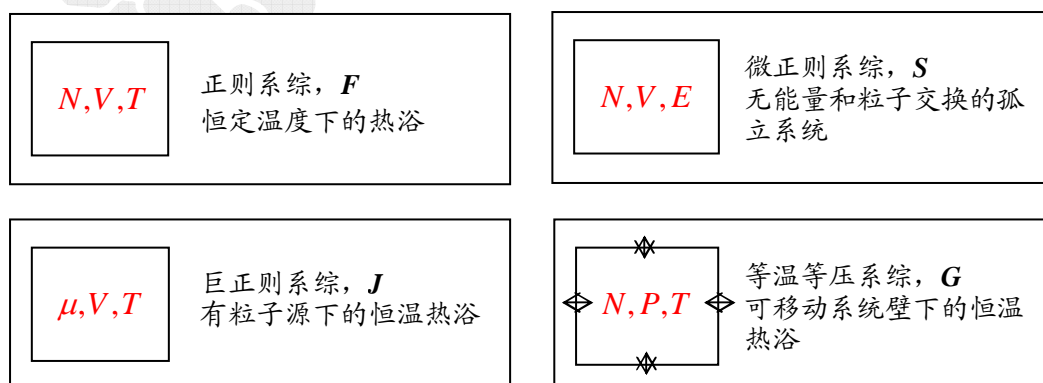


图 2.1.2-1 用于 Monte Carlo 和分子动力学模拟中的典型统计系综。

2.1.2.1 微正则系综

把 N 个粒子放入体积为 V 的盒子中, 并固定总能量 E , 这样的一个独立体系即为微正则系综, 它被广泛地应用在分子动力学模拟中, 这时系综的温度和压强不定, 可以在一个平均值附近涨落。

微正则系综的几率密度导入时, 采用了平衡态统计物理的一个基本假设, 即等几率原理: 对孤立体系的平衡态求统计平均时, 认为相空间中能量曲面 E 和 $E + \Delta E$ 之间相等体积的几率相等。定义相空间体积,

$$\Omega(E) = \int_{H \leq E} d\Omega, \quad (2.1.2.1-1)$$

因为代表点处于厚度为 ΔE 的曲面壳层内, (2.1.1.3-11) 分母中的相空间体积则应为

$$\int_{\Delta E} d\Omega = \Omega(E + \Delta E) - \Omega(E) = \frac{d\Omega}{dE} \Delta E = \Omega'(E) \Delta E. \quad (2.1.2.1-2)$$

由几率密度的归一化, (2.1.1.3-10) 成为

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \begin{cases} 1/[\Omega'(E) \Delta E], & \text{if } E \leq H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \leq E + \Delta E \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases}. \quad (2.1.2.1-3)$$

系综平均为,

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\Omega'(E)} \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta E} \int_{\Delta E} A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\Omega. \quad (2.1.2.1-4)$$

当 $\Delta E \rightarrow 0$, 密度分布成为 δ 函数:

$$\rho_{NVE} = Z_{NVE}^{-1} \delta[H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - E]. \quad (2.1.2.1-5)$$

其中用于归一化的常数 Z 称为配分函数, 对于微正则系综, 它等于无限薄壳层相空间体积。对于封闭在体积 V 中的 N 粒子体系, 配分函数等于其总能量恰为 E 的微观状态数

$$Z_{NVE} = \int \delta[H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - E] d\Omega \equiv \Omega'(E). \quad (2.1.2.1-6)$$

(对于量子全同粒子体系, 经典的密度分布和配分函数均要乘以因子 $(N! h^{3N})^{-1}$, 其中归一化因子 $N!$ 是考虑到系统中任意交换两个粒子而不改变系统的量子态, 因子 h^{3N} 是对于量子态的相空间体积元而引入的)。体系的特征函数 (达到平衡时, 特征函数取极小值) 是熵,

$$S(N, V, E) = k \ln Z_{NVE}. \quad (2.1.2.1-7)$$

根据热力学第一定律

$$dE = TdS - PdV + \mu dN, \quad (2.1.2.1-8)$$

可得,

$$T = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V}^{-1}, \quad P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N}, \quad \mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V}. \quad (2.1.2.1-9)$$

2.1.2.2 正则系综

把 N 个粒子放入体积为 V 的盒子中, 并将其置于温度恒为 T 的热浴中, 这个体系即为正则系综, 它是 Monte Carlo 方法模拟研究的典型体系, 这时系综的总能量和压强不定, 可能在一个平均值附近涨落。

由微正则系综描述的体系能量固定的概念并不适用于现实世界, 首先, 总能量很难测量, 另外, 也难于进行物理上的控制使其值保持不变。而且, 微正则系综因其必须确定复杂的高维的几何体积, 在数学上也有明显的困难, 只有在很简单的情况 (如球体、方体等) 才能计算。更可行的方法是固定体系的温度, 这个参数既易测量又易控制, 与一恒温热浴保持接触即能固定温度。通常不关心热浴的具体性质, 只需要它有足够大的热容即行。假设热浴中浸有无限多个力学体系的拷贝, 这些体系的集合构成正则系综, 其微观态由参数 (N, V, T) 描述。

正则系综中, 原则上体系的总能量可在零至无穷之间变化, 我们的问题是要找到系统在任意时间处于能量为 E 的几率。将体系 (总能量 E) 与其浸入的热浴 (总能量 E_h) 合起来看成是一个大的力学体系并对这个大体系应用微正则系综, 大体系的总能量为 $E_0 = E + E_h$ 并保持恒定。大体系的相体积元为 $d\Omega d\Omega_h$, (2.1.2.1-4) 式为

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \frac{1}{\Omega'(E_0)} \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta E} \int_{\Delta E} A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\Omega d\Omega_h, \\ &= \frac{1}{\Omega'(E_0)} \int A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\Omega \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta E} \int_{\Delta E} d\Omega_h, \end{aligned} \quad (2.1.2.2-1)$$

其中 $d\Omega_h$ 的积分限为 $E_0 - E \leq E_h \leq E_0 + \Delta E - E$, 故有体积积分

$$\int_{\Delta E} d\Omega_h = \Omega_h(E_h + \Delta E) - \Omega_h(E_h) = \frac{d\Omega_h(E_h)}{dE_h} \Delta E. \quad (2.1.2.2-2)$$

代入系综平均值公式 (2.1.2.2-1) 后得

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\Omega'(E_0)} \int \Omega'_h(E_h) A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\Omega \Rightarrow \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{\Omega'_h(E_h)}{\Omega'(E_0)}. \quad (2.1.2.2-3)$$

因为假定热浴比我们的体系大很多, 因此有 $E/E_0 = 1 - E_h/E_0 \ll 1$ 。将上式分子在 $E \approx 0$ 即 $E_h \approx E_0$ 附近展开, 但理想气体下的推导表明, 直接的 Taylor 展开是不收敛的, 因此须在取对数后展开,

$$\ln \Omega'_h(E_h) = \ln \Omega'_h(E_0) + \left(\frac{\partial \ln \Omega'_h}{\partial E_h} \right)_{E_h=E_0} (E_h - E_0) + \dots, \quad (2.1.2.2-4)$$

由 (2.1.2.1-6) - (2.1.2.1-9) 式,

$$\beta = \frac{1}{kT} = \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E}, \quad (2.1.2.2-5)$$

由相接触两个体系处于热平衡的热力学，其温度相等，则

$$\frac{\partial \ln \Omega'_h}{\partial E_h} = \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E} = \beta, \quad (2.1.2.2-6)$$

则 (2.1.2.2-4) 式为

$$\Omega'_h(E_h) \approx \Omega'_h(E_0) \exp(-\beta E). \quad (2.1.2.2-7)$$

将上式代入到 (2.1.2.2-3) 式，真正的变量是 E ，与 E_0 有关的项是常数项。将其归一化后得

$$\rho_{NVT} = Z_{NVT}^{-1} \exp(-\beta H), \quad (2.1.2.2-8)$$

它正是经典的 Boltzmann 分布，此处的能量 E 已用一般的 Hamilton 量 H 表示，和式 (2.1.2.1-5) 一样，认为 H 取值为 E （因为量子力学中 E 是 H 的本征值，更一般的表示是密度分布 ρ 如同 H 那样是算符，计算平均值或期待值时需求不同量子态 $|n\rangle$ 下的矩阵元 $\rho_{nm} = \langle n | \rho | m \rangle$ ），系综平均即为，

$$\langle A \rangle = Z_{NVT}^{-1} \int A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})} d\Omega. \quad (2.1.2.2-9)$$

式中用于归一化的常数 Z_{NVT} 是正则配分函数，

$$Z_{NVT} = \int \exp[-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})] d\Omega, \quad (2.1.2.2-10)$$

正则配分函数的积分也可以表为对所有给定能量的微观状态数的积分，即

$$Z_{NVT} = \int \exp(-\beta H) \Omega'(E) dE = \int \exp(-\beta H) Z_{NVE} dE, \quad (2.1.2.2-11)$$

由于微正则配分函数 Z_{NVE} 是随能量而迅速增加的函数，但 Boltzmann 分布则是快速递减的函数，故两个函数的乘积是在某一个值 $\langle E \rangle$ 附近有一尖锐的分布，体系在大多数时间内，它的能量状态都是逗留此值的附近。因此，正则系综与能量严格为 $\langle E \rangle$ 的微正则系综几乎等价，正则系综中的能量涨落不会很大。故热力学极限定理说，当粒子数和体积均变为无穷大时，两系综的平均相等。对计算模拟来讲，只能处理有限的体系，两种系综平均值之间的差别随体系的尺度增大而减小。

对于正则系综，体系的特征函数是 Helmholtz 自由能 F （达到平衡态时 F 取极小值），

$$F(N, V, T) = -kT \ln Z_{NVT}, \quad (2.1.2.2-12)$$

代入热力学关系

$$F = E - TS, \quad (2.1.2.2-13)$$

并由 (2.1.2.1-8) 可得熵、压强和化学势，

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V}, \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T}, \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T}, \quad (2.1.2.1-14)$$

以及总能

$$E = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V} = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right]_{N,V} = \left[\frac{\partial (F/T)}{\partial (1/T)} \right]_{N,V}. \quad (2.1.2.2-15)$$

由于总能也可表成系综能量的平均值，上式也等于

$$\langle E \rangle_{NVT} = \frac{\int H e^{-\beta H} d\Omega}{\int e^{-\beta H} d\Omega} = -\frac{\partial \ln Z_{NVT}}{\partial \beta}. \quad (2.1.2.2-16)$$

根据比热的定义，

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V} = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{N,V}, \quad (2.1.2.2-17)$$

上式也等于

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{1}{kT^2} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \frac{1}{kT^2} \left[\frac{\int H^2 e^{-\beta H} d\Omega}{\int e^{-\beta H} d\Omega} - \left(\frac{\int H e^{-\beta H} d\Omega}{\int e^{-\beta H} d\Omega} \right)^2 \right] \\ &= \frac{1}{kT^2} \left[\langle E^2 \rangle_{NVT} - \langle E \rangle_{NVT}^2 \right] \end{aligned} \quad (2.1.2.2-18)$$

2.1.2.3 等温等压系综

把 N 个粒子放入可移动边壁盒子中使其压强 P 为固定值，并将其置于温度恒为 T 的热浴中，这个体系即为等温等压系综，一般是在 Monte Carlo 方法模拟中加以实现，这时系综的总能量和体积不定，可以在一个平均值附近涨落。对于磁性系统， P 和 V 分别用磁矩和外磁场替代。

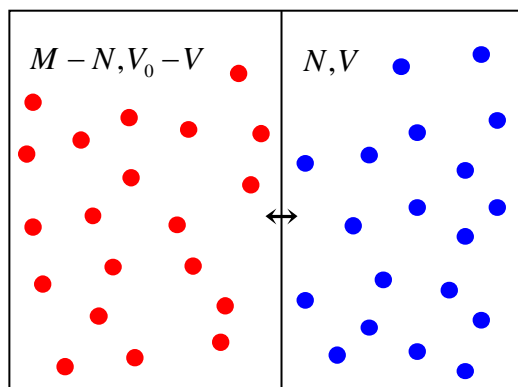


图 2.1.2.3-1 理想气体和力学体系交换体积。

设想一个理想气体体系有 $M - N$ 个粒子，体积为 $V_0 - V$ ，我们的力学体系通过一活动边壁与理想气体保持接触（图 2.1.2.3-1），总体系的粒子数 M 和体积 V_0 恒定。边壁自由活动，力学体系的体积 V 会有涨落。总体系的配分函数为两个体系的配分函数之积，

$$Z_{MV_0T} = \int \exp(-\beta H) d\Omega \int \exp(-\beta H_i) d\Omega_i, \quad (2.1.2.3-1)$$

其中第二个积分是对理想气体的，它可以解析地求出

$$\int \exp(-\beta H_i) d\Omega_i = \left(\int dV \int \exp(-\beta p^2/2m) d\mathbf{p} \right)^{M-N} = \left[(V_0 - V) (2\pi mkT)^{3/2} \right]^{M-N} \quad (2.1.2.3-2)$$

由于体积 V 可变, 则求系综平均值时应对体积积分, 力学体系的几率密度为

$$\rho = \frac{(V_0 - V)^{M-N} \exp(-\beta H)}{\int (V_0 - V)^{M-N} dV \int \exp(-\beta H) d\Omega} \quad (2.1.2.3-3)$$

现在取极限 $V_0 \rightarrow \infty, M \rightarrow \infty$, 使得理想气体的密度为 $\rho_0 \rightarrow (M - N)/V_0$ 。故在极限 $V/V_0 \rightarrow 0$ 下, 有

$$\begin{aligned} (V_0 - V)^{M-N} &\rightarrow V_0^{M-N} \left(1 - \frac{V}{V_0} \right)^{M-N} \rightarrow V_0^{M-N} \exp \left[-(M - N) \left(\frac{V}{V_0} \right) \right], \\ &\rightarrow V_0^{M-N} \exp(-\beta PV) \end{aligned} \quad (2.1.2.3-4)$$

式中已代入理想气体状态方程 $\rho_0 = \beta P$, 这里 P 是常数。故 (2.1.2.3-3) 式为

$$\rho = \frac{\exp[-\beta(H + PV)]}{\int \exp(-\beta PV) dV \int \exp(-\beta H) d\Omega} \quad (2.1.2.3-5)$$

上式中分母的归一化因子即为配分函数,

$$Z_{NPT} = \iint \exp\{-\beta[H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) + PV]\} d\Omega dV = \int dV \exp(-\beta PV) Z_{NVT}, \quad (2.1.2.3-6)$$

系综平均为

$$\langle A \rangle = Z_{NPT}^{-1} \iint A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) e^{-\beta[H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) + PV]} d\Omega dV. \quad (2.1.2.3-7)$$

体系的特征函数是总体系的自由能与理想气体的自由能之差, 即 Gibbs 自由能 $G(N, P, T)$,

$$G(N, P, T) = -kT \ln Z_{NPT}, \quad (2.1.2.3-8)$$

它与其它热力学量的关系为

$$G = F + PV = E - TS + PV, \quad (2.1.2.3-9)$$

由此可得,

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{N,P}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{N,T}, \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{P,T}. \quad (2.1.2.3-10)$$

2.1.2.4 巨正则系综

巨正则系综中具有确定温度 T 、给定化学势 μ 及体积 V , 但是粒子数可以是变化的, 如在化学反应中那样。巨正则系综一般是通过 Monte Carlo 方法模拟加以实现, 这时系综的总能量、压强和粒子数存在涨落。

巨正则系综可以看成是正则系综的进一步推广, 正如正则系综是微正则系综的推广那样, 即不仅是体系的能量而且粒子数也可以变化, 因为粒子数和能量一

样难于直接测量确定，因此可以将它们都作为变数。和推导正则系综一样，考虑浸入在一个热浴中的力学体系。力学体系和热浴之间不仅有能量还有粒子交换，由力学体系和热浴组成的大体系的总能 $E_0 = E + E_h$ 以及总粒子数 $N_0 = N + N_h$ 保持恒定，并且力学体系的能量和粒子数远远小于热浴的。(2.1.2.2-3) 式中的微观状态数 Ω' 不仅是依赖于能量，也是粒子数的函数，几率密度分布即为

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{\Omega'_h(E_h, N_h)}{\Omega'(E_0, N_0)}. \quad (2.1.2.4-1)$$

将分子取对数，再对能量和粒子数作展开，(2.1.2.2-4) 为

$$\begin{aligned} \ln \Omega'_h(E_h, N_h) &= \ln \Omega'_h(E_0, N_0) \\ &+ \left(\frac{\partial \ln \Omega'_h}{\partial E_h} \right)_{E_h=E_0} (-E) + \left(\frac{\partial \ln \Omega'_h}{\partial N_h} \right)_{N_h=N_0} (-N) + \dots, \end{aligned} \quad (2.1.2.4-2)$$

由两个具有粒子交换的体系达到相平衡时的热力学，其化学势 μ 相等，即

$$\frac{\partial \ln \Omega'_h}{\partial N_h} = \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial N} = \beta \mu, \quad (2.1.2.4-3)$$

故与 (2.1.2.2-7) 式对应，有

$$\Omega'_h(E_h, N_h) \approx \Omega'_h(E_0, N_0) \exp[-\beta(\mu N + E)]. \quad (2.1.2.4-4)$$

将几率密度归一化后得

$$\rho_{\mu VT} = Z_{\mu VT}^{-1} (N!)^{-1} \exp[-\beta(\mu N + H)], \quad (2.1.2.4-5)$$

巨正则配分函数是，

$$Z_{\mu VT} = \sum_N \frac{1}{N!} \int \exp\{-\beta[\mu N + H(\mathbf{q}, \mathbf{p})]\} d\Omega, \quad (2.1.2.4-6)$$

式中已经将全同粒子的归一化因子 $N!$ 放入。如果有多种粒子的话，则上两式应改为求和式

$$\rho_{\mu VT} = Z_{\mu VT}^{-1} \left(\prod_i N_i! \right)^{-1} \exp\left[-\beta\left(\sum_i \mu_i N_i + H\right)\right], \quad (2.1.2.4-7)$$

$$Z_{\mu VT} = \sum_{N_i} \left(\prod_i \frac{e^{-\beta \mu_i N_i}}{N_i!} \right) \int \exp[-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})] d\Omega, \quad (2.1.2.4-8)$$

系综平均为，

$$\langle A \rangle = Z_{\mu VT}^{-1} \sum_{N_i} \left(\prod_i \frac{e^{-\beta \mu_i N_i}}{N_i!} \right) \int A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) e^{-\beta H(\mathbf{q}, \mathbf{p})} d\Omega. \quad (2.1.2.4-9)$$

巨正则系综的特征函数是 Massieu 函数，

$$J(\mu, V, T) = -kT \ln Z_{\mu VT} \quad (2.1.2.4-10)$$

它与其它热力学量的关系为,

$$J = F - \mu N = E - TS - \mu N, \quad (2.1.2.4-11)$$

代入式

$$E = TS - PV + \mu N, \quad (2.1.2.4-12)$$

故有,

$$J = -PV, \quad (2.1.2.4-13)$$

$$S = -\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V, \mu}, \quad P = -\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{\mu, T}, \quad N = -\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{V, T}. \quad (2.1.2.4-14)$$

参考文献

- [1] R.K. Pathria, Statistical Mechanics (Elsevier, 1972)(该书第二版有世界图书出版公司中国重印版, 2003 年)(中文译本: 统计力学(上、下册), R.K.帕斯里亚(著), 湛垦华、方锦清(译), 高等教育出版社, 1986 年)(理想的英文参考书)
- [2] 王竹溪, 《统计物理学导论》(人民教育出版社, 1956 年)(中文名著)