

非 平 衡 统 计 物 理

主讲：王延颀 wangyt@itp.ac.cn

助教：程子奇 chengziqu@itp.ac.cn

周二、四： 13:30-15:10

玉泉路教学楼 604

教材

Noële Pottier, Nonequilibrium Statistical Physics – Linear Irreversible Processes, Oxford University Press, New York, 2010.

N.G. Van Kampen, Stochastic Process in Physics and Chemistry, Elsevier, Amsterdam, 2004.

参考文献

祖巴列夫,《非平衡统计热力学》,李沅柏/郑哲洙译,高等教育出版社,北京,1982.

Robert Zwanzig, Nonequilibrium Statistical Mechanics, Oxford University Press, New York, 2001.

Michel Le Bellac, Fabrice Mortessagne, G. George Batrouni, Equilibrium and Non-Equilibrium Statistical Thermodynamics, Cambridge University Press, Cambridge, 2004.

讨论课内容

1. 外力驱动的非平衡稳态 (3学时)
2. 耗散结构理论 (Prigogine) (3学时)
3. 玻尔兹曼常数的确定
4. 自组装理论及应用 (3学时)

考核方式: 闭卷笔试

主讲课内容

1. 随机变量与随机过程 (2学时)
2. 平衡态统计物理回顾 (4学时)
3. 涨落-耗散定理与线性响应理论 (4学时)
4. 不可逆过程的线性热力学 (4学时)
5. 非平衡系统的统计描述 (3学时)
6. 玻尔兹曼方程 (6学时)
7. 输运系数 (4学时)
8. 从玻尔兹曼方程到流体力学方程 (3学时)
9. 马可夫过程 (4学时)
10. 主方程 (6学时)
11. 福克-普朗克方程 (4学时)
12. 朗之万方程 (4学时)

课程特点

1. 非平衡态统计：没有统一的理论框架，书籍思路不同，内容也不同。
2. 高年级本科生课程：介于“照本宣科”和自学主导之间。

因此，本课程内容基本遵照教材，多强调非平衡统计的物理观念，少介绍量子体系的内容。

讨论课的内容需要同学们课余调研文献，结合课程学到的知识，进行自学。

目标：牢固掌握教材中基本知识的同时，初步体验科研的思维方法。

评分：考勤和作业: 40%，期中考试：30%，期末考试30%。

一、平衡态统计物理回顾

1. 热力学基本规律

热力学（thermodynamics）是从宏观角度研究大量微观粒子的热运动性质及其规律的学科。它并不研究体系的微观性质，而只关心系统在整体上表现出来的热现象及其变化发展所必须遵循的基本规律。这样可以用少数几个可以直观感受和观测的宏观状态量（如温度，压强，体积，浓度等）描述和确定系统所处的状态。

热力学第一定律（能量守恒定律）：
$$dU = \delta Q + dW + \sum_i \mu_i dN_i$$

热力学第二定律（熵增原理）：
$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$
 随着时间变化，一个孤立体系的熵不会减少。

开尔文表述：不可能从单一热源吸取热量，并将这热量完全转变为功，而不产生其他影响。
功可以直接转换为热，但是热不能直接转换为功。

克劳修斯表述：热量可以自发地从温度较高的物体传递到较低的物体，但不可能自发地从温度较低的物体传递到温度较高的物体。

热力学第三定律（绝对零度不可到达原理）：不可通过有限的步骤使一个物体冷却到热力学零度。

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \Delta S = 0 \quad \text{凝聚系的熵在等温过程中的改变随热力学温度趋于零。}$$

热力学第零定律（定义温度）：如果两个热力学系统均与第三个系统处于热平衡，那么无论那两个热力学系统是否有热接触，它们彼此也必定处于热平衡。

由热力学系列定律，可以得到热力学的基本方程：
$$dU \leq TdS + \delta W + \sum_i \mu_i dN_i$$

如果只考虑体积变化所做的功 $\delta W = -PdV$ 则得到平衡态热力学的基本公式

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i$$

2. 统计物理（statistical physics）用概率统计的方法对由大量粒子组成的宏观物体的物理性质及宏观规律作出微观解释。目前热力学极限下的平衡态统计物理理论比较成熟，而非平衡、有限系统、复杂系统、软物质统计等方面的理论尚在发展中。

量子力学与统计物理中随机性在数学上的不同：

量子力学中的波函数是干涉叠加，统计物理中的概率密度是统计叠加。

是否有内在联系？

- (1) 系综
- (2) 等几率与各态历经假设
- (3) 坐标空间与动量空间
- (4) 玻尔兹曼分布
- (5) 配分函数
- (6) 热力学量
- (7) 熵与自由能
- (8) 热容
- (9) 理想气体
- (10) 状态方程

➤ 势能面 (**potential energy surface**)：由不同构型形成的势能的集合。

➤ 系综 (**ensemble**)：系统在给定宏观条件下所有状态的集合。

微正则系综 NVE ，正则系综 NVT ，巨正则系综 μVT 。

➤ 等几率原理 (**principle of equal weights**)：一个热力学体系有相同的几率访问每一个微观态（注意：不是能量的等几率！一个能量一般会对应很多微观态）。由等几率原理推导得出温度恒定系综下的 Boltzmann 分布：

$$P_i = \exp(-\beta E_i) / Z$$

其中配分函数 (**partition function**) $Z = \sum_i \exp(-\beta E_i)$ $\beta = 1 / k_B T$

➤ 各态历经 (**ergodicity**)：只要系统演化无穷长时间，总有几率历经势能面上的所有点。即在极限情况下，系综平均和时间平均是等价的。

➤ 系综平均： $\langle A \rangle = \sum_i A_i \exp(-\beta E_i) / Z$

➤ 时间平均： $\bar{A} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t A(t') dt' \approx \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A(t_i)$

常用热力学量

➤ 动能 $U_k = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \mathbf{v}_i^2 \right\rangle$

➤ 温度 $T = \frac{1}{dNk_B} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i^2 \right\rangle$ 其中 d 是空间维数

➤ 势能 $U_p = \left\langle \sum_{i=1}^N U_{pi} \right\rangle$

➤ 压强 $p = \frac{k_B TN}{V} - \frac{1}{dV} \left\langle \sum_{i<j} \mathbf{f}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} \right\rangle$

➤ 焓 $H = U + pV$ 可以理解为 NPT 下的有效总内能

➤ 熵 $S = k_B \ln \Omega(N, V, E)$ 其中 Ω 是系统的总微观状态数

➤ **Helmholtz** 自由能 $F = U - TS = -k_B T \ln Z$ NVT 下的自由能

➤ **Gibbs** 自由能 $G = F + pV = U - TS + pV$ NPT 下的自由能

➤ 化学势 $\mu = \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T,p} = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V}$

配分函数:

$$Z = \sum_i g_i \exp(-\beta U_i) = \int_0^{+\infty} dU g(U) \exp(-\beta U) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{-\infty}^{+\infty} d^{3N} r \int_{-\infty}^{+\infty} d^{3N} p \exp(-\beta U(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{p}\}))$$

由配分函数计算热力学量:

➤ 内能 $U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$

➤ 自由能 $F = -\frac{1}{\beta} \ln Z$

➤ 熵 $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = k_B \ln Z - k_B \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$

➤ 压强 $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{T,N}$

➤ 化学势 $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial N}\right)_{T,V}$

➤ 热容 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = k_B \beta^2 \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \left(T \frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$

由于玻尔兹曼分布在数学上的特殊性，热容还可以用能量涨落计算得到。

如果知道了体系的配分函数，体系的所有热力学性质就都可以计算得到。问题是除了极少数简单体系，配分函数无法求得。因此往往通过实现“重要性采样”的分子模拟方法近似计算热力学量。

理想气体：

没有相互作用的点粒子组成的气体。理想气体的性质：

- (1) 分子体积与气体体积相比可以忽略不计；
- (2) 分子之间没有任何作用力；
- (3) 粒子未碰撞器壁时作匀速运动，碰撞器壁时与热库发生作用调节速度，总体保持系统温度恒定；
- (4) 理想气体的内能是分子动能之和，势能为零。

理想气体配分函数： $Z^{\text{id}} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N$ $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$

理想气体状态方程： $PV = Nk_B T$

范德华修正： $\left(P + \frac{A}{V^2} \right) (V - B) = Nk_B T$