

# 非平衡统计物理

王延颢

2021年8月25日

## 2. 平衡态统计物理回顾

### 2.1 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。

19 世纪初, 由于蒸汽机的发明导致功能关系需要得到进一步的研究, 人们在长期大量的实践中发现了热力学第一定律。热力学第一定律也叫能量守恒定律。其数学表达式为:

$$dU = \delta Q + dW + \sum_i \mu_i dN_i \quad (2.1)$$

其中  $dU$  是系统内能的增量,  $\delta Q$  (非全微分) 和  $dW$  分别表示外界对系统传递的热量和做的功,  $\mu_i$  是某种粒子的化学势 (即平均单个粒子的自由能), 化学势如同温度控制热平衡那样控制质量和粒子平衡,  $dN_i$  表示该种粒子的粒子数的变化, 等式(2.1)右边第三项表示由粒子数变化造成的内能变化。热力学第一定律否定了第一类永动机 (即不消耗任何能量却能源源不断对外做功的机器) 的存在。

在蒸汽机得到推广以后, 人们希望能够制造出一种热机, 可以从海水中吸收热量并将其全部转化为有用功。它不违反热力学第一定律, 因此叫做第二类永动机。但是大量的事实表明, 这种热机无法被制造出来, 这就促使了热力学第二定律的发现。开尔文将这一规律总结为: **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。** 这表明虽然功可以直接转换为热, 但是热不能直接转换为功。另外, 能量在两个温度不同的物体之间传递也是不可逆的, 即**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**, 这是热力学第二定律的克劳修斯表述。通过对过程是否可逆的研究, 找到了一个和可逆过程与不可逆过程相联系的状态函数—熵, 进而得到热力学第二定律的熵表述: **随着时间变化, 一个孤立体系的熵不会减少。** 表达式为:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (2.2)$$

其中  $dS$  是系统熵的变化,  $T$  是系统温度。式(2.2)是热力学第二定律的数学表述。热力学第二定律揭示了大量分子参与的宏观过程的方向性,使人们认识到自然界中进行的涉及热现象的宏观过程都具有方向性。

热力学第三定律是著名化学家能斯特在实验中总结产生的,通过测量温度不变的化学反应前后自由能和焓的变化,能斯特发现,随着温度降低,自由能和焓的变化几乎相等。进而他推测,当温度达到绝对零度时,自由能变化和焓变相等,从而得到能斯特定理:**凝聚系的熵在等温过程中的改变随热力学温度趋于零。**

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \Delta S = 0 \quad (2.3)$$

后来能斯特根据他的定律总结出热力学第三定律,即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。**

发现在三大定律之后的热力学第零定律表明:**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。**即热平衡是可传递的。根据第零定律可以定义温度并给出如何衡量温度大小的方法。

由热力学系列定律,可以得到热力学的基本方程:

$$dU \leq TdS + \delta W + \sum_i \mu_i dN_i \quad (2.4)$$

对于处于热平衡的系统,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

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (2.5)$$

## 2.2 统计物理基本假设

要精确求解一个多粒子体系,首先需要建立关于所有粒子的运动方程,运动方程数等于多粒子体系的自由度的数目。对于一个宏观系统,粒子数的量级为  $10^{23}$ ,假设维度为  $d$ ,则自由度的数目为  $d \times 10^{23}$ 。对于自由度数目如此庞大的体系,建立如此多的运动方程并精确求解是不可能的,只能依靠统计方法计算得知大量粒子的总体运动情况。**统计物理**(statistical physics)就是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(粒子数  $N \rightarrow \infty$ , 密度  $\frac{N}{V}$  保持常数)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。对于一个

给定的热力学系统，每一瞬时时刻的状态可由所有粒子的位置和动量值确定，对应于相空间（包括动量空间和位置空间）的一个点。**势能面**（potential energy surface）则是指由不同构型组成的势能的集合。**系综**（ensemble）是指系统在给定宏观条件下所有可能状态的集合，如微正则系综（NVE）有固定的粒子数  $N$ 、体积  $V$  和能量  $E$ （等同于  $U$ ）；正则系综（NVT）有固定的粒子数  $N$ 、体积  $V$  和温度  $T$ ，但它的能量  $U$  却不是固定值，存在涨落；巨正则系综（ $\mu VT$ ）则有固定的化学势  $\mu$ 、体积  $V$  和温度  $T$ 。在热力学极限下，微正则系综、正则系综和巨正则系综等价。

统计物理的两个基本假设是等几率原理与各态历经。**等几率原理**假设一个处在平衡态的孤立热力学体系有相同的几率访问每一个微观态（注意：不是能量态的等几率！一个能量态一般会对应很多微观态）。由等几率原理可以得到微正则系综下的概率分布为均匀分布。在正则系综下，系统处在第  $i$  个能量态的几率服从 Boltzmann 分布（下一节证明）

$$P_i = \exp(-\beta U_i) / Z \quad (2.6)$$

其中离散形式的配分函数（partition function）

$$Z = \sum_i \exp(-\beta U_i) \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (2.7)$$

而系统的能量为  $U$  的几率为

$$p(U) = g(U) \exp(-\beta U) / Z \quad (2.8)$$

其中  $g(U)$  为能量为  $U$  的状态数（简并度）。

**各态历经**（ergodicity）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。即在极限情况下，系综平均等价于时间平均。**系综平均**就是对一个热力学系统的系综里所有可能的构型进行加权平均，而**时间平均**是对一个热力学系统随时间演化所经历的构型进行平均。假设系综存在  $n$  个态，则在任意一个态  $i$  下的概率为  $p_i$ ，某一物理量  $A$  在态  $i$  下的观测值为  $A_i$ ，则系综平均为  $\langle A \rangle = \sum_i p_i A_i$ 。在分子模拟中，蒙特卡罗模拟（Monte Carlo, MC）基于系综平均对系统的系综进行重要性采样（采样大权重的构型，其它构型的权重小到可以忽略不计），对于玻尔兹曼分布下，一个热力学量  $A$  的宏观平均值（对应于实验可观测量）为

$$\langle A \rangle = \sum_i A_i \exp(-\beta U_i) / Z \quad (2.9)$$

而分子动力学模拟(Molecular Dynamics, MD)实现的是基于时间平均所进行的重要性采样, 从而宏观平均值

$$\bar{A} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t A(t') dt' \approx \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A(t_i) \quad (2.10)$$

当满足各态历经条件时, 如果系统演化的时间足够长, 系综平均和时间平均可以等价。

### 2.3 配分函数

配分函数的数学本质是处于平衡态的热力学体系以微观态(如粒子体系中的微观态由位置 $\{r_i\}$ 和动量 $\{p_i\}$ 确定)为自变量的概率密度分布函数的归一化因子。经典体系在连续相空间内的配分函数为

$$Z(\beta) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\vec{r}_i \int d\vec{p}_i \exp(-\beta U(\vec{r}_i, \vec{p}_i)) \quad (2.11)$$

或者

$$Z(\beta) = \int g(U) \exp(-\beta U) dU \quad (2.12)$$

尽管配分函数数学形式上只是一个归一化因子, 却是统计物理中最核心的物理量, 如果知道一个体系的配分函数的精确形式, 就可以求解出该体系的所有系综平均的热力学宏观量。然而除了最简单的模型系统, 一般情况下难以精确求出实际系统的配分函数。

以正则系综的分布为例。系统处于一个大热源的热浴中, 热源温度为 $T$ , 系统只与热源有热交换, 无粒子数交换, 系统的 $(N, V, T)$ 是固定值。而若将热源和系统看成一个复合系统, 则该复合系统是一个孤立体系, 与外界无粒子数交换, 也无热交换, 它的 $(N, V, U)$ 是固定值。我们可以知道热源与系统的能量和为总能量, 且固定不变:  $U_0 = U_B + U_S$ 。热源能量 $U_B = U_0 - U_S$ 。假设系统处于微观态 $i$ , 对应于能级 $U_i$ , 则此时热源能量为 $U_B = U_0 - U_i$ , 热源可能的微观状态数为 $\Omega(U_0 - U_i)$ , 所以整个复合体系的微观状态数为 $1 \times \Omega(U_0 - U_i)$ 。由于整个复合体系为一孤立系统(微正则系综), 在平衡状态下, 每个态出现的概率是相等的, 所以系统处于 $i$ 态的概率 $P_i \propto \Omega(U_0 - U_i)$ ,  $P_i \propto \exp(\ln \Omega(U_0 - U_i))$ 。

由于热源比系统能量大很多, 所以可以将 $\ln \Omega(U_0 - U_i)$ 在 $U_0$ 处做一阶泰勒展开:  
 $\ln \Omega(U_0 - U_i) \approx \ln \Omega(U) |_{U=U_0} - \frac{\partial \ln \Omega(U)}{\partial U} |_{U=U_0} U_i$ , 由于右边第一项为常数, 第二项为变量, 所以  
 可得系统处在 $i$ 态下的概率 $P_i \propto \exp(-\frac{\partial \ln \Omega(U)}{\partial U} |_{U=U_0} U_i)$ , 我们设常数 $\frac{\partial \ln \Omega(U)}{\partial E} |_{U=U_0} = \beta$ , 则

$P_i \propto \exp(-\beta U_i)$ ，通过对其归一化可得

$$P_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta U_i} \quad (2.13)$$

$$Z = \sum_i e^{-\beta U_i} \quad (2.14)$$

这就是**玻尔兹曼分布**， $Z$  即配分函数，是由概率分布的归一化而得到的，后面我们可知常数

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (\text{正则系综温度固定})。$$

而对于经典理想气体（见(1.6)节），总能量只有动能而无势能，单粒子能量可以表示为

$$\varepsilon = \frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)，这样就可以将玻尔兹曼关于能量分布转变为关于速度的分布，则速度$$

各方向分量大小分别处于  $v_x \sim v_x + dv_x$ 、 $v_y \sim v_y + dv_y$ 、 $v_z \sim v_z + dv_z$  的概率

$$\begin{aligned} P(v_x, v_y, v_z) &= f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \\ &\propto \exp\left(-\frac{m}{2k_B T}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right) dv_x dv_y dv_z \end{aligned} \quad (2.15)$$

通过对其进行归一化即可得到关于速度的分布，即**麦克斯韦速度分布**

$$f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m}{2k_B T}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right) dv_x dv_y dv_z \quad (2.16)$$

由能量和速度的概率密度分布函数，可以求出一系列宏观热力学量的平均值。对于经典保守体系，可以近似认为其在动量空间和位置空间的演化相对独立，所以配分函数中动量空间相关的部分总是等于理想气体的配分函数  $Z_{id}$ ，而与位置空间相关的部分称为位形积分  $Q$ ，总的配分函数为二者乘积

$$Z = Z_{id} Q \quad (2.17)$$

## 2.4 热力学量

在一个  $(N, V, T)$  系综的粒子体系，总的内能有两种划分方式。第一种是将其划分为动能和势能两部分，这里说的是系综平均下的能量表述，即

$$\langle U \rangle = \langle U_K \rangle + \langle U_P \rangle \quad (2.18)$$

动能  $U_K$  反映粒子的微观热运动，势能  $U_P$  反映粒子间的相互作用。体系的瞬时动能可以表示为所有粒子的瞬时动能的叠加

$$U_K = \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2 \quad (2.19)$$

由此可以得到温度的一种微观定义，即与系统总动能的系综平均成正比

$$T = \frac{1}{Nk_B d} \left\langle \sum_i m_i \mathbf{v}_i^2 \right\rangle \quad (2.20)$$

其中  $d$  为维度。

瞬时势能则是所有粒子瞬时势能的叠加

$$U_p = \sum_i U_{pi} \quad (2.21)$$

由维里力计算可得压强

$$P = \frac{k_B T N}{V} + \frac{1}{dV} \left\langle \sum_{i < j} \mathbf{f}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} \right\rangle \quad (2.22)$$

第二种是将其划分为自由能和熵对应的能量两部分。有限温度下，体系的总内能不可能都用来对外做功，因为熵  $S$  其对应的能量  $TS$  不能用来对外做功。而体系可以用来对外做功的那部分能量定义为自由能

$$F = U - TS \quad (2.23)$$

当处于  $(N, P, T)$  系综，其自由能为吉布斯自由能：

$$G = F + PV = U - TS + PV \quad (2.24)$$

而化学势则为平均每个粒子的自由能，它表征单个粒子进出系统的能力

$$\mu = \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T, P} = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T, V} \quad (2.25)$$

当引入配分函数后，对于  $(N, V, T)$  系综的系统，对配分函数的表达式(2.14)左右两边同时关于  $\beta$  求偏导可得内能的统计表达式

$$U = - \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{N, V} \quad (2.26)$$

由配分函数得到的常用表达式还有

自由能

$$F = - \frac{1}{\beta} \ln Z \quad (2.27)$$

熵

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N, V} = k_B \ln Z - k_B \beta \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{N, V} \quad (2.28)$$

压强

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{T,N} \quad (2.29)$$

化学势

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial N}\right)_{T,N} \quad (2.30)$$

热容

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = k_B \beta^2 \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \left(T \frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad (2.31)$$

## 2.5 热容

定容热容的定义为

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,V} \quad (2.32)$$

$U$  是系统总能量。对于经典理想气体，根据**能量均分定理**：当系统处于温度  $T$  下，系统能量表达式中的每一个平方项的平均值为  $\frac{1}{2}k_B T$ 。因此，当能量表达式里出现  $N$  个平方项，则理想气体的定容热容为

$$C_V = \frac{N}{2} k_B \quad (2.33)$$

对于一个  $(N, V, T)$  系综的系统，内能不是固定值，而是有涨落的。以下证明在正则系综下， $C_V$  与能量的均方差有下列关系： $C_V = \frac{1}{k_B T^2} \langle (U - \langle U \rangle)^2 \rangle$ 。

**证明：**正则系综下，体系满足玻尔兹曼分布，因此体系的平均能量

$$\langle U \rangle_{N,V,T} = \frac{\int g(U) U \exp(-\beta U) dU}{\int g(U) \exp(-\beta U) dU} \quad (2.34)$$

其中  $\beta \equiv \frac{1}{k_B T}$ ， $g(U)$  是能量为  $U$  的微观状态数。以下省去  $N, V, T$  等脚标。令

$$A(\beta) \equiv \int g(U) U \exp(-\beta U) dU \quad (2.35)$$

$$B(\beta) \equiv \int g(U) \exp(-\beta U) dU \quad (2.36)$$

有  $\langle U \rangle = \frac{A}{B}$ 。对  $\beta$  求偏导可得

$$\frac{\partial A}{\partial \beta} = -\int g(U)U^2 \exp(-\beta U) dU = -\langle U^2 \rangle B \quad (2.37)$$

$$\frac{\partial B}{\partial \beta} = -\int g(U)U \exp(-\beta U) dU = -\langle U \rangle B \quad (2.38)$$

则

$$\frac{\partial \langle U \rangle}{\partial \beta} = \frac{\partial (A/B)}{\partial \beta} = \frac{B \frac{\partial A}{\partial \beta} - A \frac{\partial B}{\partial \beta}}{B^2} = \frac{A}{B} \langle U \rangle - \langle U^2 \rangle = \langle U \rangle^2 - \langle U^2 \rangle \quad (2.39)$$

所以

$$C_v = \left( \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial \beta} = \left( -\frac{1}{k_B T^2} \right) (\langle U \rangle^2 - \langle U^2 \rangle) = \frac{1}{k_B T^2} \langle (U - \langle U \rangle)^2 \rangle \quad (2.40)$$

## 2.6 经典理想气体

**经典理想气体**是由没有相互作用的点粒子组成的气体，粒子之间的碰撞都是弹性碰撞。

经典理想气体的性质：

- (1) 粒子体积与系统体积相比可以忽略不计；
- (2) 粒子之间没有任何作用力；
- (3) 粒子与热库耦合调节速度，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。

由于经典理想气体的内能仅有动能而无势能，可通过动能表达式得出配分函数，进而得到经典理想气体状态方程

$$PV = Nk_B T \quad (2.41)$$

$N$  为总体系粒子数， $V$  为体系体积， $P$  为压强。

经典理想气体的重要性主要体现在：

- (1) 作为最简单的粒子系统，可以作为更复杂粒子系统的参照体系。
- (2) 对于经典的保守粒子系统，因为构型空间和动量空间无关，所以动量空间对应的部分配分函数就是理想气体的配分函数。
- (3) 加上适当的修正后可以得到更接近真实情况的气体模型。考虑有限体积气体分子之间存在弱相互作用，范德华修正后的气体状态方程为

$$\left(P + \frac{A}{V^2}\right)(V - B) = Nk_B T \quad (2.42)$$

下面考虑如何得到修正后的气体状态方程：

(1) 关于体积的修正

在经典理想气体粒子体系中，粒子体积相比于气体体积可以忽略不计。假设对于一个特定体系，气体粒子的总体积为  $B$ ，则气体的体积为  $(V - B)$ ，则体系的状态方程变为

$$P(V - B) = Nk_B T \quad (2.43)$$

(2) 关于压强的修正

在一密闭体系内，压强是由气体持续碰撞器壁造成的，压强的微观意义即单位时间粒子碰撞单位面积器壁造成的的动量改变量。对于经典理想气体，单个气体粒子在与器壁发生碰撞前后，动量改变量为

$$\Delta p = (-mv_x) - (mv_x) = -2mv_x \quad (2.44)$$

在不忽略粒子间的相互作用（气体粒子间主要表现为吸引力）的情况下，假设吸引力的作用距离为  $l$ ，气体内部粒子所受到周围半径为  $l$  的球体内的吸引力可以相互抵消，然而对于恰好在与器壁发生碰撞的粒子，只受到半径为  $l$  的半球体对它的吸引力，不可以抵消，其作用合力指向气体内部，因此，会造成气体粒子与器壁发生碰撞的动量改变量有一个修正量，假设为  $I$ ，则动量改变量为

$$\Delta p = (-mv_x + I) - (mv_x - I) = -2mv_x + 2I \quad (2.45)$$

考虑这个  $I$ ，不难发现它与指向气体内部的吸引力正相关，进而与粒子数密度正相关。假设这种相关是线性的，则可以得到  $I$  与粒子数密度  $n$  的线性关系式

$$I = \alpha n \quad (2.46)$$

则相比于完全的经典理想气体，单个粒子的动量修正量为  $2n\alpha$ 。又单位时间单位面积内气体粒子碰壁数为  $\Gamma = \frac{1}{4}n\bar{v}$ ，则压强修正量为

$$\Delta P = \frac{1}{4}n\bar{v} \times 2\alpha n = \frac{1}{2}n^2\alpha\bar{v} = \frac{1}{2}\left(\frac{N}{V}\right)^2\alpha\bar{v} \quad (2.47)$$

即  $\Delta P \propto \frac{1}{V^2}$ 。设系数为  $A$ ，则修正过后的压强为  $P + \frac{A}{V^2}$ 。

综合修正过的体积和压强，可得修正后的气体状态方程，即范德瓦尔斯方程

$$\left(P + \frac{A}{V^2}\right)(V - B) = Nk_B T \quad (2.48)$$