

热力学与统计物理

王延颢

2020年9月24日

四、经典统计的系综理论

4.1. 经典统计物理的基本概念

经典统计物理的基础是分子运动论,即认为热量在微观层面上的机制是分子热运动对应的动能,否定了特殊的能量形式“热能”的存在。当然,统计物理的理论框架不限于描述原子分子组成的体系。广义地说,统计物理是“多体的物理”,只要是存在相互作用的多体体系,原则上就可以运用统计物理的原则进行研究。对于热力学而言,统计物理是联系微观作用和宏观热力学性质的桥梁。

4.1.1. 微观状态的经典描写

微观状态的经典描写以经典力学为基础,通常采用正则形式,即用广义坐标与广义动量来描写。子系是组成宏观物体的基本单元,如果子系有 r 个自由度,则需要 r 个广义坐标和相应的 r 个广义动量进行描写。例如三维空间中的质点需要3个坐标和3个动量进行描写,其能量表达式为

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{p^2}{2m} \quad (4.1)$$

而一维谐振子自由度为1,则需要1个坐标和1个动量进行描写,其能量表达式为

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (4.2)$$

从几何表示的角度看,描述子系的变量张成的 $2r$ 维空间称为子相空间或者 μ 空间,子相体元就是子系运动状态的微商描述:

$$d\omega = dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_r \quad (4.3)$$

对于有 N 个子系的体系, $s \equiv rN$ 个广义坐标和 s 个广义动量张成的空间称为相空间或者 Γ 空间,而相体元为

$$d\Omega = dq^s dp^s \quad (4.4)$$

经典力学框架下,微观状态可以连续变化,相应的力学量的取值也可以连续变化。

4.1.2. 统计性质和规律

宏观性质是可以直接或者间接通过宏观观测来确定的物理量,包括热力学变量(如密度、压强等)、热力学函数(内能、熵等)以及传统热力学中不出现的可观测量(如气体分子的速度分布、流体的密度涨落关联函数、磁系统的自旋密度涨落关联函数等)。统计物理的基本观点是:宏观量是相应微观量的统计平均值。宏观观测的特点是:空间尺度上宏观小、

微观大,时间尺度上宏观短微观长,这样每一次宏观测量都对应于大量的存在涨落的微观态。

由微观粒子运动的瞬时量作平均可以直接得到的热力学量有:

1) **动能:** 每个粒子的动能的叠加

$$U_k = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 \right\rangle \quad (4.5)$$

2) **温度:** 系统动能的平均

$$T = \frac{1}{dNk_B} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \right\rangle \quad (4.6)$$

其中 d 是空间维数。

3) **势能:** 每个粒子上势能的叠加

$$U_p = \left\langle \sum_{i=1}^N U_{pi} \right\rangle \quad (4.7)$$

4) **内能:** 体系的内能等于所有粒子的动能加势能

$$U = U_k + U_p \quad (4.8)$$

4) **压强:** 由维里力计算得到

$$p = \frac{k_B TN}{V} + \frac{1}{dV} \left\langle \sum_{i<j} f_{ij} \cdot r_{ij} \right\rangle \quad (4.9)$$

不能直接得到的热力学量可以由热力学关系计算得到。

经典的力学规律的表述为在一定的初始条件下,某一时刻系统必然处于一个确定的运动状态,而统计规律表述为在一定的宏观条件下,某一时刻系统以一定的几率处于某一微观运动状态。系统宏观状态与微观状态之间的几率性产生的原因有:(1)有限的几个确定的宏观热力学量并不能完全确定数量巨大($\sim 10^{23}$)的微观状态数;(2)环境与系统不可避免地存在相互作用,从而导致微观状态出现随机性。需要强调的是,联系宏观与微观的统计规律是基于微观运动力学规律的,二者并非相互独立或者相互排斥。

4.1.3. 统计系综的基本概念

对于自由度为 s 的力学系统,其微观状态用 $2s$ 个变量,即 s 个广义坐标和 s 个广义动量描写:

$$q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s \quad (4.10)$$

系统的某一个确定的微观状态对应于相空间中的一个点(代表点),系统微观状态随时间的变化遵从正则运动方程:

$$\begin{cases} \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \end{cases} \quad (i=1,2,\dots,s) \quad (4.11)$$

其中 H 是体系的哈密顿量。由式(4.11)决定的体系微观状态随时间的变化在相空间中所描绘的轨迹称为**相轨道**。对于保守力学系统 (H 不显含时间), 相轨道的运动方向完全由 $(\dot{q}_1, \dots, \dot{p}_s)$ 决定, 因此**经过相空间中任何一点只能有一条相轨道**, 即在相空间中由不同初态出发的相轨道彼此间不可能相交。

在一定的宏观状态下, 某一微观状态出现的几率是确定的, 可以写为

$$\int f(q, p, t) dq dp = 1 \quad (4.12)$$

其中 $q \equiv \{q_1, q_2, \dots, q_{3N}\}$, $p \equiv \{p_1, p_2, \dots, p_{3N}\}$ 。一个宏观量的值等于相应的系综平均

$$\langle A(t) \rangle = \frac{\int A(q, p) f(q, p, t) dq dp}{\int f(q, p, t) dq dp} \quad (4.13)$$

系综是假想的、和所研究的体系性质完全相同的、彼此独立、各自处于某一微观状态的大量系统的集合。

4.1.4. 刘维尔 (Liouville) 方程

对于 N 个粒子的经典孤立系统, 其不含时的哈密顿量 $H(q, p)$ 满足哈密顿方程 (Hamilton's equations):

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad i=1, \dots, 3N \quad (4.14)$$

在体积为 V_p 的相空间子集内, 系统的微观状态个数为

$$n(t) = M \int_{V_p} f(q, p, t) dq dp \quad (4.15)$$

其中 M 是相空间总的微观状态数。其随时间的变化率为

$$\frac{dn}{dt} = M \int_{V_p} \frac{\partial f(q, p, t)}{\partial t} dq dp \quad (4.16)$$

另一方面, 因为系统总的微观状态数不变, 所以该子集内微观状态数的变化等于流入该子集的粒子数:

$$\frac{dn}{dt} = -M \oint_{\Sigma_p} f(q, p, t) (\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}_p) dq dp \quad (4.17)$$

其中 Σ_p 是 V_p 代表的相空间子集的面积， \mathbf{n}_p 是 Σ_p 的对外法向量， $\mathbf{u} = \{\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_{3N}, \dot{p}_1, \dots, \dot{p}_{3N}\}$ 是 $6N$ 维的广义速度。根据高斯定律，面积分可以写成等效的体积分

$$\frac{dn}{dt} = -M \int_{V_p} \nabla \cdot (f\mathbf{u}) dqdp \quad (4.18)$$

比较式(4.16)和式(4.18)，可得局域守恒方程

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla \cdot (f\mathbf{u}) = 0 \quad (4.19)$$

使用哈密顿方程式(4.14)，有

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (f\mathbf{u}) &= \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial f}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) f \\ &= \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial f}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) \end{aligned} \quad (4.20)$$

再次使用哈密顿方程式(4.14)，式(4.19)成为刘维尔方程

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial f}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial f}{\partial p_i} \right) = 0 \quad (4.21)$$

定义泊松括号 $\{H, f\} \equiv \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial f}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial f}{\partial p_i} \right)$ ，有

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\{H, f\} \quad (4.22)$$

上式就是刘维尔方程。

局域守恒方程式(4.19)还可以写成

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla f + f \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (4.23)$$

由哈密顿方程式(4.14)，有

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = 0, \quad i=1, 2, \dots, f \quad (4.24)$$

因此 $\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$ ，而物质微分（或称流体动力学微分）定义为

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \quad (4.25)$$

由此可以把刘维尔方程写成等价的形式

$$\frac{df}{dt} = 0 \quad (4.26)$$

根据上式,可以把相空间中的微观状态代表点类比成不可压缩流体,即随时间流动时流体的密度保持不变。

刘维尔定理可以表述为:**系综的几率密度(或代表点密度)在运动中不变**。刘维尔定理成立的条件是:系统是保守系,即 H 不显含时间,并且要求在所考查的时间内系统不受外界作用的干扰。注意刘维尔定理的证明中只用到了正则运动方程,因此是力学定律的推论,而且刘维尔定理是时间反演对称的,所以单纯依靠刘维尔定理不能够得出描述宏观状态与微观状态之间联系的统计规律。

4.1.5. 各态历经

各态历经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。玻尔兹曼试图把统计物理完全建立在力学的基础上,提出了**各态历经假说**:**对于孤立的保守力学系统,只要时间足够长,从任一初态出发,都将经过能量曲面上的一切微观状态**。如果该假说成立,则等几率原理或微正则系综的统计分布可以从刘维尔定理推导出来,并且可以证明力学量沿相轨道的长时间平均等于对微正则系综的系综平均。后来,埃伦菲斯特提出放松一些要求的**准各态历经假说**:**一个力学系统在足够长时间的运动中,它的代表点可以无限接近于能量曲面上的任何点**。但是这两个假说都被数学上证明是不成立的。

但是对于实际的宏观孤立系统,**各态历经**是实验中观测到的实际现象。目前的解释是实际的宏观系统不可能绝对“孤立”,总存在宏观上极其微弱的干扰,足以改变系统的微观状态,从而在很长时间内将代表点从原来的相轨道移到另一条相轨道上运动,从而在(微观上)足够长的时间内代表点历经了很多相轨道以跑遍所有微观态。各态历经保证了一个宏观热力学量 A 的时间平均

$$\bar{A} \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t) dt \quad (4.27)$$

与其系综平均式(4.13)相等。

4.1.6. 等几率原理

等几率原理表述为:**对于处于平衡态下的孤立系,系统的各个可能的微观状态出现的几率相等**。等几率原理目前还不能从理论上证明,但是基于等几率原理建立的平衡态统计理论及其一切推论都经受了实验的检验。

4.2. 经典微正则系综

4.2.1. 微正则系综的分布和熵

微正则系综就是孤立系统的系综，也被称为 NVE 系综，即粒子数 N 、体积 V 和能量 E 都守恒。根据各态历经和等几率原理，处于微正则系综的系统的单一能量对应于数量巨大的简并的微观态，简并数为 $\Omega(N, V, E)$ ，且这些微观态出现的几率相等，即 $f(q, p) \sim \frac{1}{\Omega}$ 是均匀分布。以下由等几率原理证明微正则系综的熵等于

$$S(N, V, E) = k_B \ln \Omega(N, V, E) \quad (4.28)$$

其中玻尔兹曼常数 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 。该熵的表达式是一个特性函数，从它可以推导出该系统所有的热力学函数。

考虑一个能量为 E 、微观状态数为 Ω 的大孤立系统达到热平衡后，可以分割成两个能量分布为 E_1 和 E_2 、微观状态数分布为 Ω_1 和 Ω_2 的孤立系统，这两个系统依然处于热平衡，但是统计独立。分割时做如下两点考虑：(1) 微观粒子具有全同性，交换两个粒子并不产生新的微观态；(2) 由粒子相互作用的局域性，分割时减少的两部分粒子间相互作用在系统趋于**热力学极限**（即粒子数 $N \rightarrow \infty$ ，体积 $V \rightarrow \infty$ ，但是 $\rho \equiv N/V$ 保持不变）时可以忽略不计。考虑这两点后，分割后的两个孤立系统和原系统是线性可加的关系。

因为能量是广延量，有

$$E = E_1 + E_2 \quad (4.29)$$

任意选定大系统中的某个相点 a 由系统 1 中的相点 a_1 和系统 2 中的相点 a_2 组成，因为两个孤立系统统计独立，有

$$f(a) = f_1(a_1) f_2(a_2) \quad (4.30)$$

根据等几率原理，上式成为

$$\frac{1}{\Omega} = \frac{1}{\Omega_1} \cdot \frac{1}{\Omega_2} \quad (4.31)$$

因此得到

$$\Omega(E) = \Omega_1(E_1) \Omega_2(E_2) \quad (4.32)$$

在固定大孤立系统的 E 和 Ω 的基础上对 E_1 做虚变动，由式(4.29)得

$$\delta E_1 = -\delta E_2 \quad (4.33)$$

由式(4.32)得

$$\frac{\delta \Omega_1}{\delta E_1} \Omega_2 + \Omega_1 \frac{\delta \Omega_2}{\delta E_2} \frac{\delta E_2}{\delta E_1} = 0 \quad (4.34)$$

上式代入式(4.33)并在两边除以 $\Omega_1 \Omega_2$ ，得到

$$\frac{\delta \ln \Omega_1}{\delta E_1} = \frac{\delta \ln \Omega_2}{\delta E_2} \quad (4.35)$$

因为两个孤立系统依然处于热平衡，有

$$T_1 = T_2 \Rightarrow \left(\frac{\partial E_1}{\partial S_1} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial E_2}{\partial S_2} \right)_{V,N} \quad (4.36)$$

以上两式进行比较，可知 $S \sim \ln \Omega$ ，得证。

4.2.2. 信息熵

信息熵 (information entropy) 也叫统计熵 (statistical entropy)。令 P_m , $m=1,2,\dots,M$ 是 M 个离散事件发生的概率，则

$$P_m \geq 0, \quad \sum_{m=1}^M P_m = 1 \quad (4.37)$$

定义该概率分布的**信息熵**为

$$S[P] = -\sum_{m=1}^M P_m \ln P_m \quad (4.38)$$

信息熵的两个极端情形：

- (1) 当只有一个确定发生的事件，即 $P_1=1$, $P_m=0$ ($m \geq 2$) 时，信息熵取最小值 $S[P]=0$ ；
- (2) 当所有事件出现的概率相等，即 $P_m = \frac{1}{M}$ 时，信息熵取最大值 $S[P] = \ln M$ 。

所以，**概率分布中的信息越少，信息熵越大**，即信息熵刻画了一个事件统计特性中的信息缺乏程度。

以下用拉格朗日未定乘子法证明

$$0 \leq S[P] \leq \ln M \quad (4.39)$$

证明： 对于

$$\tilde{S}[P] = S[P] - \lambda \left(\sum_m P_m - 1 \right) \quad (4.40)$$

求极值

$$\frac{\partial \tilde{S}}{\partial P_m} = -[\ln P_m + 1 + \lambda] = 0 \quad (4.41)$$

上面的方程组只有当所有 P_m 都相等时才能满足，因此当所有 $P_m = \frac{1}{M}$ 时 $S[P]$ 取最大值 $\ln M$ 。

又因为某个 $P_m = 1$ 时 $S[P]$ 可以取到非负的最小值 0 ，所以有 $0 \leq S[P] \leq \ln M$ 。证毕。

4.2.3. 微正则系综下的经典理想气体

下面计算微正则系综下经典理想气体的热力学函数。哈密顿量为

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \quad (4.42)$$

假设系统的能量有极其微小的涨落 $\frac{\Delta E}{E} \rightarrow 0$ ，使得系统的能量处在区间 $(E, E + \Delta E)$ ，则微观状态数

$$\Omega(N, V, E) = \int_{E \leq H \leq E + \Delta E} \frac{dq dp}{N! h^{3N}} \quad (4.43)$$

其中 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 是普朗克常数，作为经典相空间体积进行离散化的最小单位（量子极限）， $N!$ 源自于微观粒子的全同性原理，粒子交换不产生新的微观态。现在考虑相空间球体里的微观状态数

$$\Sigma(N, V, E) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{H \leq E} dq dp \quad (4.44)$$

因为哈密顿量与坐标无关，可以把坐标变量积分出来，得到

$$\Sigma(N, V, E) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int_{H \leq E} dp \quad (4.45)$$

令 $p_i = x_i \sqrt{2mE}$ ， x_i 无量纲，则上式化为

$$\begin{aligned} \Sigma(N, V, E) &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} (2mE)^{3N/2} \int_{\sum_{i=1}^{3N} x_i^2 \leq 1} \dots \int dx_1 \dots dx_N \\ &= K \frac{V^N}{N! h^{3N}} (2mE)^{3N/2} \end{aligned} \quad (4.46)$$

其中 $K \equiv \int_{\sum_{i=1}^{3N} x_i^2 \leq 1} \dots \int dx_1 \dots dx_N$ 是 $3N$ 维空间的单位球体的体积，是与 N, V, E 无关的无量纲常数。

以下通过对积分 $\frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp(-\beta E) dq dp$ 的两种算法确定 K 的数值，其中 β 为正实数，量纲是能量的倒数。一种算法是

$$\frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp(-\beta E) dq dp = \int_0^\infty \exp(-\beta E) \Sigma'(E) dE \quad (4.47)$$

其中 $\Sigma'(E) = \frac{d\Sigma(E)}{dE}$ 是系统的态密度。对式(4.46)求微商并代入上式，得到

$$\begin{aligned} \frac{1}{N!h^{3N}} \int \exp(-\beta E) dq dp &= K \frac{V^N}{N!h^{3N}} 3Nm(2m)^{3N/2-1} \int_0^\infty \exp(-\beta E) E^{3N/2-1} dE \\ &= K \frac{V^N}{N!h^{3N}} \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3N/2} \frac{3N}{2} \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) = K \frac{V^N}{N!h^{3N}} \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3N/2} \left(\frac{3N}{2}\right)! \end{aligned} \quad (4.48)$$

其中特殊函数 $\Gamma(z) = \int_0^\infty x^{z-1} \exp(-x) dx$ ，且当 z 是自然数时，有 $\Gamma(z) = (z-1)!$ 。

另一种算法是把哈密顿量的表达式直接代入，得到

$$\begin{aligned} \frac{1}{N!h^{3N}} \int \exp(-\beta E) dq dp &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}\right) dq dp \\ &= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \prod_{i=1}^{3N} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\beta \frac{p_i^2}{2m}\right) dp_i \\ &= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3N/2} \end{aligned} \quad (4.49)$$

比较两个结果，可以得到

$$K = \frac{\pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \quad (4.50)$$

因此

$$\Sigma(N, V, E) = \frac{V^N}{N!h^{3N} \left(\frac{3N}{2}\right)!} (2\pi m E)^{3N/2} \quad (4.51)$$

$$\Sigma'(N, V, E) = \frac{V^N}{N!h^{3N} \left(\frac{3N}{2}\right)!} (2\pi m E)^{3N/2} \frac{3N}{2E} \quad (4.52)$$

因为 $\Omega(E) = \Sigma(E + \Delta E) - \Sigma(E) \approx \Sigma'(E) \Delta E$ ，所以

$$\Omega(N, V, E) = \frac{V^N}{N!h^{3N} \left(\frac{3N}{2}\right)!} (2\pi m E)^{3N/2} \frac{3N}{2} \frac{\Delta E}{E} \quad (4.53)$$

使用斯特林公式 $\ln m! \approx m(\ln m - 1)$ ，得

$$\ln \Omega(N, V, E) \approx N \ln \frac{V}{N} + N \ln \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N}\right)^{3/2} + \frac{5}{2} N + \ln \left(\frac{3N}{2} \frac{\Delta E}{E}\right) \quad (4.54)$$

因为 E 是广延量，当 $N \rightarrow \infty$ 时，最后一项可以忽略，因此理想气体的熵

$$S(N, V, E) = k_B \ln \Omega(N, V, E) = N k_B \ln \frac{V}{N} + N k_B \ln \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N}\right)^{3/2} + \frac{5}{2} N k_B \quad (4.55)$$

从熵的表达式出发，可以得到其他热力学函数。由热力学基本微分方程：

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \quad (4.56)$$

得到

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} &= \frac{1}{T} \Rightarrow E = \frac{3}{2}Nk_B T \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} &= \frac{p}{T} \Rightarrow pV = Nk_B T \\ \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} &= -\frac{\mu}{T} \Rightarrow \mu = k_B T \left(\ln \frac{N}{V} + \ln \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} \right) \end{aligned} \quad (4.57)$$

由上三式，可以将熵用 N, V, T 表示成

$$S(N, V, T) = \frac{3}{2}Nk_B \ln T + Nk_B \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2}Nk_B \left(\frac{5}{3} + \ln \left(\frac{2\pi m k_B}{h^2} \right) \right) \quad (4.58)$$

4.3. 经典正则系综

4.3.1. 玻尔兹曼分布

正则系综的系统与大热源接触达到平衡，也被称为 NVT 系综，即体积 V 与粒子数 N 保持恒定，与具有确定温度 T 的大热源有能量交换，因而系统能量 U 是变量。注意给定的能量态对应数量巨大的简并的微观状态。以下从微正则系综的结果出发推导得到正则系综的几率分布和热力学函数表达式。

把具有能量 E_1 的大热源和能量 U 的正则系综系统组成的整个系统看作处于微正则系综下的孤立系统，忽略体系与大热源之间的相互作用能，则整个系统的能量 $E = E_1 + U$ ，对应微观态数目为 $\Omega(E)$ 。正则系综的系统与大热源相比可以看作无穷小的系统，因此大热源也可以近似看作处于微正则系综，对应的微观态数目为 $\Omega(E_1) = \Omega(E - U)$ 。大热源是微正则系综，其微观状态是等几率分布的，因此正则系综的系统处于能量态 U 的几率正比于大热源处于能量态 $E - U$ 的简并微观状态的数目 $f(U) = f(E - U) \propto \Omega(E - U)$ 。为了使最终计算结果不依赖于微观状态的绝对数目，除以一个常数 $\Omega(E)$ ，可以把系统的能量态几率写为

$$f(U) = \frac{1}{Z_N} \frac{\Omega(E - U)}{\Omega(E)} \quad (4.59)$$

其中 Z_N 是几率归一化因子，称作**配分函数**。把微正则系综熵的表达式 $S = k_B \ln \Omega$ 代入上式，得到

$$f(U) = \frac{1}{Z_N} \exp \left(\frac{S(E - U) - S(E)}{k_B} \right) \quad (4.60)$$

因为 U 和 E 相比极小，上式可以作泰勒展开：

$$f(U) = \frac{1}{Z_N} \exp\left(-\frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V,U \rightarrow 0} U\right) \quad (4.61)$$

根据热力学基本微分方程，有

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{N,V} \quad (4.62)$$

把式(4.62)代入式(4.61)，得到概率密度分布为**玻尔兹曼因子**

$$f(U) = \frac{1}{Z_N} \exp(-\beta U) \quad (4.63)$$

其中 $\beta \equiv \frac{1}{k_B T}$ 。

对于连续空间的粒子系统，正则系综的配分函数

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp(-\beta U(q, p)) dq dp \quad (4.64)$$

该几率分布就是**玻尔兹曼分布**。

对于离散情形，系统处于能量为 U_s 的离散态 s 的几率为玻尔兹曼因子：

$$f_s = \frac{1}{Z_N} \exp(-\beta U_s) \quad (4.65)$$

其中配分函数

$$Z_N = \sum_s \exp(-\beta U_s) \quad (4.66)$$

如果上述积分或者求和不是对微观状态，而是其他参量，需要对玻尔兹曼因子乘上简并度。例如把微观状态的相空间投影到能量 U 的维度上，则连续情形的配分函数

$$Z_N = \int g(U) \exp(-\beta U) dU \quad (4.67)$$

离散情形

$$Z_N = \sum_U g(U) \exp(-\beta U) \quad (4.68)$$

其中 $g(U)$ 是态密度。

4.3.2. 配分函数与热力学量

如果知道配分函数的确切表达式，正则系综下系统的所有热力学量就可以计算得到。内能

$$U = -\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} \quad (4.69)$$

对应于广义坐标 y 的广义力

$$\begin{aligned}
Y &= \frac{1}{Z_N} \int \frac{\partial U}{\partial y} \exp(-\beta U) \frac{dq dp}{N! h^{3N}} = \frac{1}{Z_N} \left(-\frac{1}{\beta} \right) \frac{\partial Z_N}{\partial y} \\
&= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_N}{\partial y}
\end{aligned} \tag{4.70}$$

特别地，压强

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \tag{4.71}$$

熵的表达式推导如下：从热力学基本微分方程出发，有

$$\begin{aligned}
dS &= \frac{1}{T} (dU - Y dy) = k_B \beta \left(d \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N \right) + \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial y} \right) dy \right) \\
&= k_B d \left(\ln Z_N - \beta \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N \right) \right)
\end{aligned} \tag{4.72}$$

因此

$$S = k_B \left(\ln Z_N - \beta \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} \right) \right) \tag{4.73}$$

自由能

$$F \equiv U - TS = -\frac{1}{\beta} \ln Z_N \tag{4.74}$$

另一方面，熵和压强也可以用自由能表示：

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N,V} = k_B \ln Z_N - k_B \beta \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} \right)_{N,V} \tag{4.75}$$

压强

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N,T} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \right)_{N,T} \tag{4.76}$$

化学势

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} = \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_N}{\partial N} \right)_{V,T} \tag{4.77}$$

热容

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = k_B \beta^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z_N}{\partial \beta^2} \right)_{N,V} \tag{4.78}$$

配分函数有以下几点特征：

- (1) 给定了系统哈密顿量，就可以写出配分函数的形式，但是除了极其简单的情况，配分函数一般没有解析解。
- (2) 一旦确定了配分函数作为给定的系统变量（如 N, V, T ）的函数，就可以计算出平衡

态系统的所有热力学量。

- (3) 配分函数是连续函数，但是不一定可导。不可导处对应于相变点。
- (4) 因为配分函数的核心是 e 指数的玻尔兹曼因子，所以可以在模拟中进行重要性采样，即采样势能面上对配分函数贡献最大的部分（对应于小能量态），而未采到的部分（对应于大能量态）对配分函数的贡献可以忽略。

因为处于正则系综的系统与大热源有能量交换，所以系统的能量有涨落。因为

$$\begin{aligned}
 \langle U^2 \rangle &= \frac{1}{Z_N} \int U^2 \exp(-\beta U) dq dp = \frac{1}{Z_N} \left(\frac{\partial^2 Z_N}{\partial \beta^2} \right)_{N,V} \\
 &= \frac{1}{Z_N} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(Z_N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N \right)_{N,V} = \frac{1}{Z_N} \left(\frac{\partial}{\partial \beta} (-\langle U \rangle Z_N) \right)_{N,V} \\
 &= \langle U \rangle^2 - \left(\frac{\partial \langle U \rangle}{\partial \beta} \right)_{N,V}
 \end{aligned} \tag{4.79}$$

所以能量的绝对涨落

$$\langle (U - \langle U \rangle)^2 \rangle = \langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2 = - \left(\frac{\partial \langle U \rangle}{\partial \beta} \right)_{N,V} = k_B T^2 \left(\frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T} \right)_{N,V} = k_B T^2 C_V \tag{4.80}$$

能量的相对涨落为

$$\frac{\sqrt{\langle (U - \langle U \rangle)^2 \rangle}}{\langle U \rangle} = \frac{\sqrt{k_B T^2 C_V}}{\langle U \rangle} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \tag{4.81}$$

上式利用了热容 C_V 与能量 $\langle U \rangle$ 作为广延量正比于粒子数 N 的性质。

4.3.3. 正则系综下的经典理想气体

经典理想气体的内能为

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \tag{4.82}$$

代入玻尔兹曼分布式(4.64)，得到配分函数

$$\begin{aligned}
 Z_N &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}\right) dq dp \\
 &= \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N \left(\frac{1}{h^3} \int dq_i \int \exp\left(-\beta \frac{p_i^2}{2m}\right) dp_i \right) \\
 &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} = \frac{V^N}{N! \lambda_T^{3N}}
 \end{aligned} \tag{4.83}$$

其中理想气体热波长 $\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}}$ 。从而

$$\langle U \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N = \frac{3}{2} N k_B T \quad (4.84)$$

表明理想气体的内能等于所有粒子的动能之和。压强

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_N = \frac{1}{V} N k_B T \quad (4.85)$$

就是理想气体的物态方程。熵

$$\begin{aligned} S &= k_B \left(\ln Z_N - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N \right) \\ &= \frac{3}{2} N k_B \ln T + N k_B \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} N k_B \left(\frac{5}{3} + \ln \left(\frac{2\pi m k_B}{h^2} \right) \right) \end{aligned} \quad (4.86)$$

与微正则系综的结果式(4.58)完全相同。其他热力学函数也都可以通过配分函数求出。

4.3.4. 正则系综下的经典非理想气体

对于二体相互作用的点粒子组成的非理想气体，总能量为

$$U(q, p) = U_K(p) + U_p(q) \quad (4.87)$$

其中动能

$$U_K(p) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \quad (4.88)$$

势能

$$U_p(q) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \phi(r_{ij}) \quad (4.89)$$

$r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ 是粒子 i 和 j 之间的距离。因为动能与坐标无关，配分函数可以写成两部分积分：

$$\begin{aligned} Z_N &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp(-\beta U(q, p)) dq dp \\ &= \frac{1}{N! \lambda_T^{3N}} Q(\beta, V) \end{aligned} \quad (4.90)$$

其中动能部分参照理想气体配分函数进行积分（少了 V^N 因子），势能部分积分

$$Q(\beta, V) \equiv \int \cdots \int \exp \left(-\beta \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \phi(r_{ij}) \right) d^3 \mathbf{r}_1 \cdots d^3 \mathbf{r}_N \quad (4.91)$$

称为位形配分函数或者位形积分。

除了极少数系统，一般位形积分并不能严格求解，以下介绍用**维里展开法**进行近似求解稀薄非理想气体的位形积分。首先将位形积分改写成

$$Q = \int \cdots \int \prod_{i=1}^{N-1} \prod_{j>i}^N \exp(-\beta\phi(r_{ij})) d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_N \quad (4.92)$$

因为当 $r_{ij} \rightarrow 0$ 时， $\phi(r_{ij})$ 发散，所以定义处处有限的

$$f(r_{ij}) \equiv \exp(-\beta\phi(r_{ij})) - 1 \quad (4.93)$$

把位形函数改写成

$$Q = \int \cdots \int \prod_{i=1}^{N-1} \prod_{j>i}^N (1 + f(r_{ij})) d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_N \quad (4.94)$$

对于稀薄气体，分子间相互作用引起的修正不太大，从而可以把 $f(r_{ij})$ 当作小量展开：

$$Q = \int \cdots \int \left(1 + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N f(r_{ij}) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \sum_{i'=1}^{N-1} \sum_{j'>i'}^N f(r_{ij}) f(r_{i'j'}) + \cdots \right) d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_N \quad (4.95)$$

只保留前两项，得到

$$\begin{aligned} Q &\approx \int \cdots \int \left(1 + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N f(r_{ij}) \right) d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_N \\ &= V^N + \frac{N(N-1)}{2} V^{N-2} \iint f(r_{12}) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (4.96)$$

因为 $f(r)$ 是短程力，可以把 $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 坐标近似变换成两个无关联的坐标 $(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ ，其中 \mathbf{r} 是粒子的坐标点， \mathbf{r}' 是位置空间内的任意坐标，从而

$$\iint f(r_{12}) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \approx \int d^3\mathbf{r}' \int f(r) d^3\mathbf{r} = V \int f(r) d^3\mathbf{r} \quad (4.97)$$

位形积分成为

$$Q \approx V^N \left(1 + \frac{N^2}{2V} \int f(r) d^3\mathbf{r} \right) \quad (4.98)$$

取对数并对含积分项作级数展开，得到

$$\ln Q = N \ln V + \ln \left(1 + \frac{N^2}{2V} \int f(r) d^3\mathbf{r} \right) \approx N \ln V + \frac{N^2}{2V} \int f(r) d^3\mathbf{r} \quad (4.99)$$

从而压强

$$p = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln Z_N \right)_{N,T} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln Q \right)_{N,T} = \frac{Nk_B T}{V} \left(1 - \frac{N}{2V} \int f(r) d^3 r \right) \quad (4.100)$$

与维里展开形式

$$p = \frac{Nk_B T}{V} \left(1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V^2} + \dots \right) \quad (4.101)$$

比较，得到第二维里系数的表达式为

$$B_2 = -\frac{N}{2} \int f(r) d^3 r = -\frac{N}{2} \int f(r) 4\pi r^2 dr \quad (4.102)$$

给出二体作用势 $\phi(r)$ 就可以求出第二维里系数，进而得到稀薄非理想气体的配分函数。

原子间的范德瓦尔斯力一般用 Lennard-Jones (L-J) 势表示：

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (4.103)$$

这里用带吸引力的硬球势作为对 L-J 势的近似来计算第二维里系数：

$$\phi(r) = \begin{cases} +\infty & r < \sigma \\ -4\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 & r \geq \sigma \end{cases} \quad (4.104)$$

相应的

$$f(r) = \begin{cases} -1 & r < \sigma \\ \exp \left(4\varepsilon\beta \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) - 1 & r \geq \sigma \end{cases} \quad (4.105)$$

对于稀薄气体，可以做高温展开：

$$\exp \left(4\varepsilon\beta \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \approx 1 + 4\varepsilon\beta \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \quad (4.106)$$

上两式代入式(4.102)，得到

$$B_2 = 2\pi N \left(\frac{\sigma^3}{3} - 4\varepsilon \frac{\sigma^3}{3k_B T} \right) \quad (4.107)$$

令

$$\begin{aligned} a &\equiv \frac{2\pi}{3} \sigma^3 4\varepsilon \\ b &\equiv \frac{2\pi}{3} \sigma^3 \end{aligned} \quad (4.108)$$

则第二维里系数表达为

$$B_2 = Nb - \frac{Na}{k_B T} \quad (4.109)$$

代入式(4.101)，得到压强

$$p = \frac{Nk_B T}{V} \left(1 + \frac{Nb}{V} \right) - \frac{N^2 a}{V^2} \quad (4.110)$$

因为稀薄气体 $Nb \ll V$ ，有

$$p \approx \frac{Nk_B T}{V \left(1 - \frac{Nb}{V} \right)} - \frac{N^2 a}{V^2} \quad (4.111)$$

上式就是范德瓦尔斯物态方程

$$\left(p + \frac{N^2 a}{V^2} \right) (V - Nb) = Nk_B T \quad (4.112)$$

维里展开法的高阶项会出问题，因此正确的高阶展开需要用到**集团展开法**。

4.3.5. 麦克斯韦速度分布律

现在考察正则系综下的三维粒子系统中，单粒子的速度分布函数。因为保守势的经典哈密顿量为

$$H = U = U_K + U_P = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U_P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (4.113)$$

从正则系综的配分函数出发，相空间中微观状态的联合分布函数在单粒子自由度上的投影为边缘分布（不失一般性，设定投影到第一个粒子的自由度）：

$$\begin{aligned} & f'(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1 \\ &= \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1}{(N-1)! h^{3N-3}} \int \dots \int \exp(-\beta U_P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \int \dots \int \exp(-\beta U_K(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)) d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{p}_N \\ &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int \exp(-\beta U_P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \int \dots \int \exp(-\beta U_K(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)) d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{p}_N \\ &= Nh^3 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1 \frac{\int \dots \int \exp(-\beta U_P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \exp\left(-\beta \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m}\right)}{\int \dots \int \exp(-\beta U_P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \int \exp\left(-\beta \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m}\right) d\mathbf{p}_1} \\ &= A(\mathbf{r}_1) \frac{\exp\left(-\beta \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m}\right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \end{aligned} \quad (4.114)$$

其中 $A(\mathbf{r}_1) = Nh^3 \frac{\int \dots \int \exp(-\beta U_P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N}{\int \dots \int \exp(-\beta U_P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N}$ 。由归一化条件

$$\int \int f'(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1 = 1 \quad (4.115)$$

可知

$$\int A(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \int \frac{\exp\left(-\beta \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m}\right) d\mathbf{p}_1}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} = 1 \quad (4.116)$$

即

$$\int A(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = 1 \quad (4.117)$$

所以，单粒子的速度分布函数

$$\begin{aligned} f(\mathbf{p}_1) d\mathbf{p}_1 &= \left(\int f'(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) d\mathbf{r}_1 \right) d\mathbf{p}_1 = \int A(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \frac{\exp\left(-\beta \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m}\right) d\mathbf{p}_1}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \\ &= \frac{\exp\left(-\beta \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m}\right) d\mathbf{p}_1}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \end{aligned} \quad (4.118)$$

作变量代换 $\mathbf{p}_1 = m(v_x \hat{\mathbf{e}}_x + v_y \hat{\mathbf{e}}_y + v_z \hat{\mathbf{e}}_z)$ ，其中 $(\hat{\mathbf{e}}_x, \hat{\mathbf{e}}_y, \hat{\mathbf{e}}_z)$ 是三维坐标的单位矢量，上式成为

$$f(v_x, v_y, v_z) dx dy dz = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}\right) dx dy dz \quad (4.119)$$

其中

$$f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}\right) \quad (4.120)$$

称为**麦克斯韦速度分布函数**。令粒子数密度 $\rho \equiv \frac{N}{V}$ ，则单位体积内，质心运动处于 $dv_x dv_y dv_z$

内的平均分子数为

$$\begin{aligned} dN &= \rho f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \\ &= \rho \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}\right) dv_x dv_y dv_z \end{aligned} \quad (4.121)$$

上式就是**麦克斯韦速度分布律**。在球坐标下的表达式为

$$f(v, \theta, \varphi) dv d\theta d\varphi = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi \quad (4.122)$$

对角度积分，得到

$$f(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv \quad (4.123)$$

最可几速率满足

$$\frac{d}{dv} \left(v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \right) = 0 \quad (4.124)$$

求解得到

$$v_m = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (4.125)$$

平均速率

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v f(v) dv = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (4.126)$$

方均根速率

$$v_s \equiv \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\int_0^\infty v^2 f(v) dv} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \quad (4.127)$$

4.3.6. 能量均分定理

能量均分定理：在满足经典极限的条件下，系统微观能量表达式中的每一正平方项的平均值等于 $\frac{1}{2}k_B T$ 。以下从正则系综的玻尔兹曼分布出发证明该定理。

对于正则系综下多粒子系统的一个独立子系，其微观瞬时动能表达式为 $E_k(v) = \frac{1}{2}mv^2$ ，则根据玻尔兹曼分布，相应的热力学宏观能量为

$$\langle E_k \rangle = \frac{\int_0^\infty \frac{1}{2}mv^2 \exp\left(-\beta \frac{1}{2}mv^2\right) dv}{\int_0^\infty \exp\left(-\beta \frac{1}{2}mv^2\right) dv} = \frac{1}{\beta} \frac{\int_0^\infty y^2 \exp(-y^2) dy}{\int_0^\infty \exp(-y^2) dy} = \frac{1}{2}k_B T \quad (4.128)$$

显然，对于势能中的每个正平方项，如一个独立子系的谐振子势 $\frac{1}{2}kx^2$ ，证明与上同。

4.3.7. 径向分布函数 (Radial Distribution Function)

对于可以用二体相互作用描述的粒子系统，径向分布函数是最基本的结构性质。首先从正则系综的配分函数出发，计算两粒子坐标的边际分布：

$$\begin{aligned} & g'(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 \\ &= \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2}{(N-2)! h^{3N-6}} \int \cdots \int \exp(-\beta U_p(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N)) d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N \int \cdots \int \exp(-\beta U_k(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \cdots, \mathbf{p}_N)) d\mathbf{p}_3 \cdots d\mathbf{p}_N \\ &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int \cdots \int \exp(-\beta U_p(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N)) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \int \cdots \int \exp(-\beta U_k(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \cdots, \mathbf{p}_N)) d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \cdots d\mathbf{p}_N \\ &= N(N-1) h^6 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 \frac{\int \cdots \int \exp(-\beta U_p(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N)) d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N \exp\left(-\beta \frac{\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2}{2m}\right)}{\int \cdots \int \exp(-\beta U_p(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N)) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \int \int \exp\left(-\beta \frac{\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2}{2m}\right) d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2} \\ &= B(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{\exp\left(-\beta \frac{\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2}{2m}\right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2}{(2\pi m k_B T)^3} \end{aligned} \quad (4.129)$$

其中

$$B(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N(N-1)h^6 \frac{\int \cdots \int \exp(-\beta U_p(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N)) d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N}{\int \cdots \int \exp(-\beta U_p(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N)) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N} \quad (4.130)$$

由归一化条件

$$\iiint g'(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 = 1 \quad (4.131)$$

可知

$$\iint B(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = 1 \quad (4.132)$$

对于理想气体 $U_p = 0$, 有

$$B_0 = N(N-1) \frac{h^6}{V^2} \quad (4.133)$$

由此定义径向分布函数

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{B(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{B_0} = V^2 \frac{\int \cdots \int \exp(-\beta U_p(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N)) d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N}{\int \cdots \int \exp(-\beta U_p(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N)) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N} \quad (4.134)$$

显然对于理想气体, $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 1$ 。任意一个二体热力学函数 A 都可以表示为

$$\langle A \rangle = \frac{1}{V^2} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (4.135)$$

因为径向分布函数反映的是两个粒子的相对距离 r 的性质, 与粒子的绝对坐标无关, 所以可以把 $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 转换成 $g(r)$ 。由于 $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 实际上需要遍历所有可能的粒子对, 径向分布函数成为

$$\iint g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \int d\mathbf{r}_j \int g(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) d(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \frac{N(N-1)}{2} V \int g(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.136)$$

将上式代入式(4.135), 得到

$$\langle A \rangle = \frac{N(N-1)}{2V} \int d\mathbf{r} g(\mathbf{r}) A(\mathbf{r}) \quad (4.137)$$

从直角坐标转换成球坐标, 并且利用热力学极限下 $N-1 \approx N$, 上式可写作

$$\langle A \rangle = \frac{N\rho}{2} \int_0^\infty A(r) g(r) 4\pi r^2 dr \quad (4.138)$$

其中粒子数密度 $\rho \equiv \frac{N}{V}$ 。例如, 二体势体系的总能量

$$E = \frac{3}{2} Nk_B T + 2\pi N\rho \int_0^\infty r^2 u(r) g(r) dr \quad (4.139)$$

其中 $u(r)$ 为二体作用势能。压强

$$pV = Nk_B T - \frac{3}{2} \pi N\rho \int_0^\infty r^2 w(r) g(r) dr \quad (4.140)$$

其中维里函数 $w(r) = r \frac{du(r)}{dr}$ 。

式(4.138)中，令 $A = \delta(r - r_0)$ ，其中 r_0 是两个粒子间的距离，则有

$$\langle \delta(r - r_0) \rangle = \frac{N\rho}{2} \int_0^\infty \delta(r - r_0) g(r_0) 4\pi r_0^2 dr_0 = 2\pi r^2 N \rho g(r) \quad (4.141)$$

因此得到

$$g(r) = \frac{\langle \delta(r - r_0) \rangle}{2\pi r^2 N \rho} \quad (4.142)$$

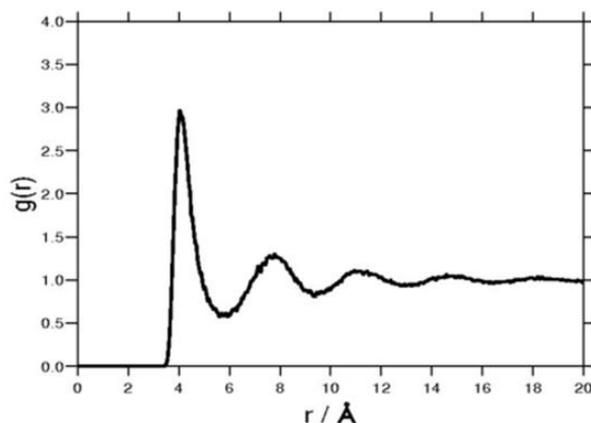
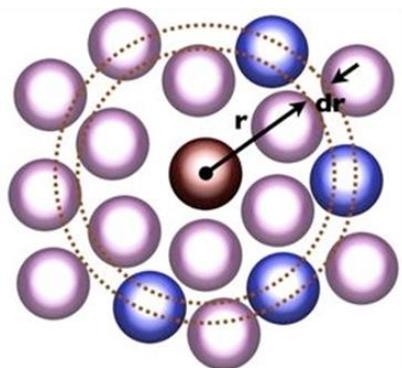
上式说明径向分布函数是统计意义上给定中心粒子，在距离 r 处存在其他粒子的相对几率。

在分子模拟中，因为模拟过程中已经是遵从玻尔兹曼分布产生构型，所以只要进行均匀采样和算术平均，就可以近似得到热力学的系综平均值。因此可以用如下公式通过分子模拟中采样的构型计算得到径向分布函数：

$$g(r) = \frac{\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \delta(r - r_{ij})}{M \cdot (N-1) \cdot \rho \cdot \frac{2}{3} \pi [(r + \Delta r)^3 - r^3]} \quad (4.143)$$

其中 M 是采样的构型数， N 是粒子数， $\delta(x) = \begin{cases} 1 & x=0 \\ 0 & x \neq 0 \end{cases}$ 。因为分子模拟中粒子数有限，

所以上式中把 N 还原成 $N-1$ 。



把径向分布函数做傅立叶变换，可以得到实验可测的结构因子。令波矢 $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(k_x, k_y, k_z)$ ，

定义 $\rho(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^N \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)$ ，则结构因子定义为

$$\begin{aligned} S(k) &\equiv \frac{1}{N} \langle \rho(\mathbf{k}) \rho(-\mathbf{k}) \rangle \\ &= 1 + \rho \hat{h}(k) = 1 + \rho \hat{g}(k) \\ &= 1 + 4\pi \rho \int_0^\infty r^2 \frac{\sin kr}{kr} g(r) dr \end{aligned} \quad (4.144)$$

其中 $h(r) = g(r) - 1$ ，忽略了 $k = 0$ 处的 δ 函数。

4.4. 经典巨正则系综

4.4.1. 巨配分函数与巨势

参照经典正则系综的推导方法，设巨正则系综下的系统粒子数为 N ，能量为 U ，加上大热源的孤立系统的总粒子数为 N' ，能量为 E ，则系统的几率密度为

$$f(N, U) = \frac{1}{\Xi} \frac{\Omega(N' - N, E - U)}{\Omega(N', E)} \quad (4.145)$$

其中归一化因子 Ξ 称为**巨配分函数**。代入微正则系综熵的表达式 $S = k_B \ln \Omega$ ，得到

$$f(U, N) = \frac{1}{\Xi} \exp\left(\frac{S(E - U, N' - N) - S(E, N')}{k_B}\right) \quad (4.146)$$

因为 $U \ll E$ ， $N \ll N'$ ，可以对熵做泰勒展开：

$$S(E - U, N' - N) - S(E, N') \approx -\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V, N'} U - \left(\frac{\partial S}{\partial N'}\right)_{V, E} N \quad (4.147)$$

注意巨正则系综下的热力学基本微分方程扩展为

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (4.148)$$

因此有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V, N'} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N'}\right)_{V, E} = -\frac{\mu}{T} \quad (4.149)$$

式(4.146)成为

$$f(U, N) = \frac{1}{\Xi} \exp(-\beta(U - \mu N)) \quad (4.150)$$

其中巨配分函数

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp(-\beta(U(q, p) - \mu N)) dq dp \quad (4.151)$$

令 $\alpha = -\beta\mu$ ，则巨配分函数可以写成正则系综配分函数 $Z_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp(-\beta U(q, p)) dq dp$ 表达的形式：

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \exp(-\alpha N) Z_N \quad (4.152)$$

巨正则系综下的热力学函数可以用巨配分函数表示为：

$$\langle N \rangle = - \left(\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi \right)_{\beta, V} \quad (4.153)$$

$$\langle U \rangle = - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right)_{\alpha, V} \quad (4.154)$$

$$p = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi \right)_{\alpha, \beta} \quad (4.155)$$

$$S = k_B \left(\ln \Xi - \alpha \left(\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi \right)_{\beta, V} - \beta \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right)_{\alpha, V} \right) \quad (4.156)$$

$$F = -k_B T \ln \Xi + k_B T \alpha \left(\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi \right)_{\beta, V} \quad (4.157)$$

定义巨势（热力学势）

$$\Psi \equiv F - G = F - \mu \langle N \rangle = -k_B T \ln \Xi \quad (4.158)$$

$\Psi(\mu, V, T)$ 也是一个特性函数。

因为

$$\langle N^2 \rangle = \frac{1}{\Xi} \left(\frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} \Xi \right)_{\beta, V} = \langle N \rangle^2 - \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} \quad (4.159)$$

所以粒子数的涨落为

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = - \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} = k_B T \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T, V} \quad (4.160)$$

以下求解 $\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T, V}$ 。利用热力学公式

$$d\mu = -s dT + v dp \quad (4.161)$$

其中比熵 $s = S / \langle N \rangle$ ，比容 $v = V / \langle N \rangle$ 。固定 T ，两边对 v 求偏导，可得

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial v} \right)_T = v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \Rightarrow - \frac{\langle N \rangle^2}{V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T, V} = V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T, \langle N \rangle} \quad (4.162)$$

所以

$$\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\right)_{T,V} = -\frac{\langle N\rangle^2}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\langle N\rangle} = \frac{\langle N\rangle^2}{V}\kappa_T \quad (4.163)$$

其中 κ_T 为等温压缩系数，从而粒子数的相对涨落为

$$\frac{\langle(\Delta N)^2\rangle}{\langle N\rangle^2} = \frac{k_B T}{V}\kappa_T \quad (4.164)$$

T 和 κ_T 都是强度量，因此粒子数的相对涨落

$$\frac{\sqrt{\langle(\Delta N)^2\rangle}}{\langle N\rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{V}} \sim \frac{1}{\sqrt{\langle N\rangle}} \quad (4.165)$$

由

$$\langle U^2\rangle = \frac{1}{\Xi}\left(\frac{\partial^2}{\partial\beta^2}\Xi\right)_{\alpha,V} = \langle U\rangle^2 - \left(\frac{\partial\langle U\rangle}{\partial\beta}\right)_{\alpha,V} \quad (4.166)$$

得到能量的绝对涨落

$$\langle(\Delta U)^2\rangle = -\left(\frac{\partial\langle U\rangle}{\partial\beta}\right)_{\alpha,V} = k_B T^2\left(\frac{\partial\langle U\rangle}{\partial T}\right)_{\alpha,V} \quad (4.167)$$

利用变数变换公式：

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial\langle U\rangle}{\partial T}\right)_{\alpha,V} &= \left(\frac{\partial\langle U\rangle}{\partial T}\right)_{\langle N\rangle,V} + \left(\frac{\partial\langle U\rangle}{\partial\langle N\rangle}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial T}\right)_{\alpha,V} \\ &= C_V + \left(\frac{\partial\langle U\rangle}{\partial\langle N\rangle}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial T}\right)_{\alpha,V} \end{aligned} \quad (4.168)$$

以及

$$\langle N\rangle = -\left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha}\right)_{\beta,V} \quad \langle U\rangle = -\left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta}\right)_{\alpha,V} \quad (4.169)$$

得到

$$\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\beta}\right)_{\alpha,V} = \left(\frac{\partial\langle U\rangle}{\partial\alpha}\right)_{\beta,V} \Rightarrow \left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial T}\right)_{\alpha,V} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial\langle U\rangle}{\partial\mu}\right)_{T,V} \quad (4.170)$$

把式(4.168)和式(4.170)代入式(4.167)，得到

$$\begin{aligned} \langle(\Delta U)^2\rangle &= k_B T^2 C_V + k_B T\left(\frac{\partial\langle U\rangle}{\partial\langle N\rangle}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial\langle U\rangle}{\partial\mu}\right)_{T,V} \\ &= k_B T^2 C_V + k_B T\left(\frac{\partial\langle U\rangle}{\partial\langle N\rangle}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial\langle U\rangle}{\partial\langle N\rangle}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\right)_{T,V} \\ &= \langle(\Delta U)^2\rangle_{NVT} + \langle(\Delta N)^2\rangle\left[\left(\frac{\partial\langle U\rangle}{\partial\langle N\rangle}\right)_{T,V}\right]^2 \end{aligned} \quad (4.171)$$

上式中第一项是正则系综能量涨落，第二项是粒子数涨落对能量涨落的贡献 ($\langle(\Delta N)^2\rangle \sim N$,

$\left(\frac{\partial\langle U\rangle}{\partial\langle N\rangle}\right)_{T,V}$ 是强度量)，两项的量级都是 $O(N)$ ，因此能量的相对涨落

$$\frac{\sqrt{\langle(\Delta U)^2\rangle}}{U} \sim O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right) \quad (4.172)$$

4.4.2. 巨正则系综下的经典理想气体

巨正则系综下的经典理想气体的巨配分函数为

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \exp(-\alpha N) Z_N \quad (4.173)$$

其中正则系综下的经典理想气体配分函数

$$\begin{aligned} Z_N &= \frac{V^N}{N! \lambda_T^{3N}} = \frac{Z^N}{N!} \\ Z &= \frac{V}{\lambda_T^3} \end{aligned} \quad (4.174)$$

代入求和，得

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(e^{-\alpha} Z)^N}{N!} = \exp(e^{-\alpha} Z) \quad (4.175)$$

从而

$$\ln \Xi = e^{-\alpha} Z = \frac{V}{\lambda_T^3} e^{-\alpha} \quad (4.176)$$

平均粒子数

$$\langle N \rangle = - \left(\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi \right)_{\beta, V} = e^{-\alpha} Z \quad (4.177)$$

定义气体粒子数密度 $\rho \equiv \frac{\langle N \rangle}{V}$ ，可以得到化学势

$$\mu = -\alpha / \beta = \frac{1}{\beta} \ln(\rho \lambda_T^3) \quad (4.178)$$

内能

$$\langle U \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln \Xi)_{\alpha, V} = \frac{3}{2} \langle N \rangle k_B T \quad (4.179)$$

压强

$$p = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi \right)_{\mu, T} = \frac{\langle N \rangle}{V} k_B T = \rho k_B T \quad (4.180)$$

熵

$$\begin{aligned}
S &= k_B \left(\ln \Xi - \alpha \left(\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi \right)_{\beta, V} - \beta \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right)_{\mu, V} \right) \\
&= \frac{3}{2} \langle N \rangle k_B \ln T + \langle N \rangle k_B \ln \frac{V}{\langle N \rangle} + \frac{3}{2} \langle N \rangle k_B \left(\frac{5}{3} + \ln \left(\frac{2\pi m k_B}{h^2} \right) \right)
\end{aligned} \tag{4.181}$$

可见用巨正则系综求得的理想气体结果与正则系综完全相同。有些情况用巨正则系综计算更简便。

4.4.3. 固体表面的吸附率

设一固体表面有 N_0 个吸附中心，且每一吸附中心最多只能吸附一个气体分子，被吸附分子与自由分子相比具有能量 $-\varepsilon_0$ 。外部气体为处于室温的经典理想气体，求系统达到平衡时的吸附率

$$\theta \equiv \frac{\langle N \rangle}{N_0} \tag{4.182}$$

其中 N 是被吸附分子数。

解答：采用巨正则系综，把被吸附的分子看成系统，把外部气体当作大热源兼大粒子源。当系统达到平衡时，系统与外部具有相同的温度 T 和化学势 μ 。当有 N 个分子被吸附时，系统的能量为

$$U_s(N) = -N\varepsilon_0 \tag{4.183}$$

其中 s 代表有 N 个被吸附分子的某个微观态。巨配分函数

$$\Xi = \sum_{N=0}^{N_0} \sum_s \exp(-\alpha N - \beta U_s(N)) = \sum_{N=0}^{N_0} \sum_s \exp(\beta(\mu + \varepsilon_0)N) \tag{4.184}$$

由于对于同一个能量态式(4.183)，有 $C_{N_0}^N$ 种占据方式，所以上式具有二项式展开的形式：

$$\Xi = \sum_{N=0}^{N_0} C_{N_0}^N \exp(\beta(\mu + \varepsilon_0)N) = \left(1 + \exp(\beta(\mu + \varepsilon_0))\right)^{N_0} \tag{4.185}$$

即

$$\ln \Xi = N_0 \ln \left(1 + \exp(\beta(\mu + \varepsilon_0))\right) \tag{4.186}$$

则被吸附分子的平均数为

$$\begin{aligned}
\langle N \rangle &= - \left(\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi \right)_{\beta, V} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi \right)_{\beta, V} \\
&= \frac{1}{\beta} \frac{N_0 \beta \exp(\beta(\mu + \varepsilon_0))}{1 + \exp(\beta(\mu + \varepsilon_0))} \\
&= \frac{N_0}{1 + \exp(-\beta(\mu + \varepsilon_0))}
\end{aligned} \tag{4.187}$$

因此吸附率

$$\theta \equiv \frac{\langle N \rangle}{N_0} = \frac{1}{1 + \exp(-\beta(\mu + \varepsilon_0))} \tag{4.188}$$

因为外部气体是理想气体，由式(4.178)，其化学势满足

$$e^{-\beta\mu} = \frac{1}{\rho \lambda_T^3} = \frac{1}{\beta p \lambda_T^3} \tag{4.189}$$

上式用到了理想气体物态方程 $\rho = \beta p$ 。整理后，最终得到

$$\theta = \frac{p}{p + (2\pi m h^{-2})^{3/2} (k_B T)^{5/2} \exp(-\varepsilon_0 / k_B T)} \tag{4.190}$$

上式表明吸附率随压强的增加而增大，随温度的增加而减小。

4.5. 热力学极限下三种系综的等效性

在热力学极限下，微正则系综、正则系综和巨正则系综三种系综是等价的。等价性体现在三方面：(1) 分别从三种系综出发所得到的热力学量的平均值相等；(2) 能量和粒子数涨落在热力学极限下都趋于零；(3) 几率分布在热力学极限下完全相同。

几点说明：

- (1) 处理具体问题时，在给定体系的物理特征许可的情况下，原则上可以选择任何一种系综进行计算。
- (2) 宏观系统的粒子数是摩尔 ($\sim 10^{23}$) 量级，趋近于热力学极限，因此三种系综的等价性对于宏观系统是有保证的。
- (3) 把统计系综理论外推到小系统需要非常小心，不满足热力学极限条件时，三个系综给出的结果往往不一样。