

热力学与统计物理

王延颢

2023 年 5 月 14 日

*基本知识要点

二、经典统计物理

2.1 概率平均

如果系统有离散的微观状态 $\{\omega_s\}, s=1, \dots, \Omega$ ，每个微观状态出现的概率 $f(\omega_s)$ 满足归一化条件

$$\sum_{s=1}^{\Omega} f(\omega_s) = 1 \quad (2.1)$$

则某个变量 $A(\omega_s)$ 的期望值（平均值）为

$$\langle A \rangle = \sum_{s=1}^{\Omega} A(\omega_s) f(\omega_s) \quad (2.2)$$

相应的连续情形：

$$\langle A \rangle = \int A(\omega) f(\omega) d\omega \quad (2.3)$$

其中概率密度函数 $f(\omega)$ 满足归一化条件

$$\int f(\omega) d\omega = 1 \quad (2.4)$$

对于时间的函数 $A(t)$ ，**涨落的时间关联函数**定义为

$$C(t) = \langle (A(t_0) - \langle A \rangle)(A(t_0 + t) - \langle A \rangle) \rangle = \langle A(0)A(t) \rangle - \langle A \rangle^2 \quad (2.5)$$

对于空间的函数 $A(r)$ ，**涨落的空间关联函数**定义为

$$C(r) = \langle (A(r_0) - \langle A \rangle)(A(r_0 + r) - \langle A \rangle) \rangle = \langle A(0)A(r) \rangle - \langle A \rangle^2 \quad (2.6)$$

2.2 系综理论

微正则系综 (NVE)：孤立系，与环境无能量和粒子交换；**正则系综 (NVT)**：闭系，与环境无粒子交换，可以从环境吸热，能量有涨落；**巨正则系综 (μVT)**：开系，与环境既有粒

子交换，也可以从环境吸热。三个系综在热力学极限下等价。

另外常用的还有等温—等压系综（ NPT ），此系综下焓 H 和吉布斯自由能 G 相当于 NVT 系综下的能量 E 和亥姆霍兹自由能 F 的地位。

对于微正则系综，有两个基本假设：

- （1） **各态历经假设**：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。
- （2） **等几率原理**：系统的各个可能的微观状态出现的几率相等。

这两个假设说明微正则系综下微观状态 $\{\omega_s\}, s=1, \dots, \Omega$ ，出现的概率是均匀分布：

$$f(\omega_s) = \frac{1}{\Omega} \quad (2.7)$$

由此得到热力学熵

$$S = k_B \ln \Omega \quad (2.8)$$

与**统计熵**（信息熵）的表达式

$$S[f(\omega_s)] = -k_B \sum_{s=1}^{\Omega} f(\omega_s) \ln f(\omega_s) \quad (2.9)$$

等价。

正则系综下微观状态的分布为

$$f(\omega_s) = \frac{1}{Z_N} \exp(-\beta H(\omega_s)) \quad (2.10)$$

其中**配分函数**是归一化函数

$$Z_N = \sum_{s=1}^{\Omega} \exp(-\beta H(\omega_s)) \quad (2.11)$$

其中 $H(\omega_s)$ 是系统的哈密顿量， $\beta \equiv \frac{1}{k_B T}$ 。热力学量 A 的系综平均为

$$\langle A \rangle = \sum_{s=1}^{\Omega} A(\omega_s) f(\omega_s) = \frac{\sum_{s=1}^{\Omega} A(\omega_s) \exp(-\beta H(\omega_s))}{\sum_{s=1}^{\Omega} \exp(-\beta H(\omega_s))} \quad (2.12)$$

对于连续空间的 N 粒子系统，微观状态 $\omega_s \equiv (q, p)$ ， $q \equiv \{\mathbf{r}_i\}, p \equiv \{\mathbf{p}_i\}, i=1, 2, \dots, N$ ，概率密度函数为

$$f(q, p) = \frac{1}{Z_N} \exp(-\beta H(q, p)) \quad (2.13)$$

配分函数

$$Z_N(V, T) = \int \exp(-\beta H(q, p)) \frac{dq dp}{N! h^{3N}} \quad (2.14)$$

热力学量 A 的系综平均为

$$\langle A \rangle = \int A(q, p) f(q, p) \frac{dq dp}{N! h^{3N}} = \frac{\int A(q, p) \exp(-\beta H(q, p)) \frac{dq dp}{N! h^{3N}}}{\int \exp(-\beta H(q, p)) \frac{dq dp}{N! h^{3N}}} \quad (2.15)$$

由于经典保守粒子系统的哈密顿量

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V(q) \quad (2.16)$$

配分函数可以写成

$$Z_N = \frac{1}{N! \lambda_T^{3N}} Q(\beta, V) \quad (2.17)$$

其中理想气体热波长

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (2.18)$$

对于二体势 $\phi(r_{ij})$ 作用下的系统，位形积分

$$Q(\beta, V) \equiv \int \cdots \int \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \phi(r_{ij})\right) d^3 \mathbf{r}_1 \cdots d^3 \mathbf{r}_N \quad (2.19)$$

如果能够求出系统的配分函数，就可以得到系统所有的热力学量。例如：

(1) 内能

$$U = -\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} \quad (2.20)$$

(2) 亥姆霍兹自由能

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z_N \quad (2.21)$$

(3) 熵

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V} = k_B \ln Z_N - k_B \beta \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta}\right)_{N,V} \quad (2.22)$$

(4) 压强

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V}\right)_{N,T} \quad (2.23)$$

(5) 化学势

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} = \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_N}{\partial N} \right)_{V,T} \quad (2.24)$$

(6) 热容

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = k_B \beta^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z_N}{\partial \beta^2} \right)_{N,V} \quad (2.25)$$

巨正则系综下微观状态的分布为

$$f(U, N) = \frac{1}{\Xi} \exp(-\beta(U - \mu N)) \quad (2.26)$$

其中巨配分函数

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp(-\beta(U(q, p) - \mu N)) dq dp \quad (2.27)$$

令 $\alpha = -\beta\mu$ ，则巨配分函数可以写成正则系综配分函数表达的形式：

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \exp(-\alpha N) Z_N \quad (2.28)$$

巨正则系综的热力学量可以由巨配分函数求得：

$$\langle N \rangle = - \left(\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi \right)_{\beta, V} \quad (2.29)$$

$$\langle U \rangle = - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right)_{\alpha, V} \quad (2.30)$$

$$p = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi \right)_{\alpha, \beta} \quad (2.31)$$

$$S = k_B \left(\ln \Xi - \alpha \left(\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi \right)_{\beta, V} - \beta \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right)_{\alpha, V} \right) \quad (2.32)$$

$$F = -k_B T \ln \Xi + k_B T \alpha \left(\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi \right)_{\beta, V} \quad (2.33)$$

定义巨势（热力学势）

$$\Psi \equiv F - G = F - \mu \langle N \rangle = -pV = -k_B T \ln \Xi \quad (2.34)$$

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 $\frac{1}{2} k_B T$ 。

2.3 理想气体

理想气体的粒子间没有相互作用，因此哈密顿量只有动能

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \quad (2.35)$$

配分函数

$$Z_N(V, T) = \int \exp(-\beta H(q, p)) \frac{dq dp}{N! h^{3N}} = \frac{V^N}{N! \lambda_T^{3N}} \quad (2.36)$$

内能

$$\langle U \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N = \frac{3}{2} N k_B T \quad (2.37)$$

压强

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_N = \frac{1}{V} N k_B T \quad (2.38)$$

熵

$$S = k_B \left(\ln Z_N - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N \right) = \frac{3}{2} N k_B \ln T + N k_B \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} N k_B \left(\frac{5}{3} + \ln \left(\frac{2\pi m k_B}{h^2} \right) \right) \quad (2.39)$$

2.4 热力学涨落

若 f 是与热力学量 A 对应的外场，引起哈密顿量扰动 $\Delta H = -fA$ ，在线性响应区域有线性响应条件

$$\bar{A}(t, \lambda f) = \lambda \bar{A}(t, f) \quad (2.40)$$

则 A 的非平衡弛豫等价于平衡态涨落，即**涨落—耗散定理**：

$$\Delta \bar{A}(t) \equiv \bar{A}(t) - \langle A \rangle = \beta f \langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle + O(f^2) \quad (2.41)$$

对线性响应条件进行扩展：

$$\Delta \bar{A}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi(t-t') f(t') + O(f^2) \quad (2.42)$$

线性响应理论给出响应函数

$$\chi(t) = \begin{cases} -\beta \frac{d}{dt} \langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle & t > 0 \\ 0 & t < 0 \end{cases} \quad (2.43)$$

准热力学理论根据孤立系统的平衡态熵最大原理，唯象地给出偏离热力学平衡态的概率

$$W = W_{\max} \exp \left(-\frac{\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V}{2k_B T} \right) \quad (2.44)$$

其中 $W_{\max}$ 为平衡态最可几分布出现的概率。由准热力学理论可知

$$\langle \Delta T \Delta V \rangle = 0 \quad (2.45)$$

即 T 和 V 的涨落是统计独立的；而温度和压强的涨落不是统计独立的。

准热力学理论给出能量和粒子数的相对涨落都 $\sim \frac{1}{\sqrt{N}}$ ，与系综理论的结论一致。

朗之万方程为

$$m \frac{dv}{dt} = -\alpha v + X(t) \quad (2.46)$$

其中 m 是粒子质量， v 是粒子速度， α 是粘性阻力系数， $X(t)$ 是随机的涨落力。从朗之万方程出发研究布朗运动，可以得到均方位移在时间 $t \rightarrow \infty$ 时满足

$$\langle x^2 \rangle(t) = 2dDt \quad (2.47)$$

其中 d 是空间维数，扩散系数满足的关系

$$D = \frac{k_B T}{\alpha} \quad (2.48)$$

称为**爱因斯坦关系**。

从扩散方程或者无规行走出发可以得到同样的结果。

2.5 相变与临界现象

热动平衡条件（简称**平衡条件**）是指维持热力学平衡态的具体条件，有如下四种：

- (1) 热平衡条件：物体内部各部分之间不发生热量交换的条件， $T_1 = T_2$ 。
- (2) 力学平衡条件：物体内部各部分之间不发生宏观位移的条件， $p_1 = p_2$ 。
- (3) 相变平衡条件：各相之间不发生物质转移的条件， $\mu_1 = \mu_2$ 。
- (4) 化学平衡条件：化学反应 $\sum_{i=1}^k \nu_i A_i = 0$ 不再进行的条件， $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$ 。

多元复相系必须满足**吉布斯相律**：

$$f = 2 + n - r \quad (2.49)$$

其中 f 是可以独立变化的强度量（比如温度、压强、浓度）的个数， n 是组分数目， r 是物相的数目。

自由能的几阶导数不可导，则为几级相变。常见的有一级相变（不连续相变）和二级相变（连续相变）。二级相变也叫**临界现象**，相应的相变点称为**临界点**。

一级相变的自由能一阶导数的热力学量，如内能、体积等，在相变温度点不连续。因为内能不连续，所以有（单位质量的）**潜热**（相变点的内能差） Q_L ，满足**克拉珀龙方程**：

$$\frac{dP_0(T)}{dT} = \frac{Q_L}{T \Delta V} \quad (2.50)$$

其中 P_0 是相变曲线上的压强， ΔV 是相变前后的体积差。

二级相变满足埃伦费斯特方程：

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta c_p}{T v \Delta \alpha} = \frac{\Delta \alpha}{\Delta \kappa_T} \quad (2.51)$$

对于单元系，二级相变发生在一个状态点 (P_c, T_c, V_c) ；在临界点上，系统从一个相整体发生相变转变成另一个相，因此序参量的空间涨落关联趋于无穷。六个临界指数有四个约束方程，只有两个可以独立变化。**普适性**是指自然界中所有系统的临界现象可以分为几大类，每一类具有相同的临界指数。划分不同普适类的依据是系统的**组分数目、序参量的对称性、空间维数和作用力的性质（短程还是长程）**。

所有经典物质的气液相变都可以近似用范德瓦尔斯方程

$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2} \right) (V - Nb) = Nk_B T \quad (2.52)$$

约化后进行描述：

$$\left(\pi + \frac{3}{v^2} \right) \left(v - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \tau \quad (2.53)$$

其中 $\pi \equiv p/p_c$ ， $v \equiv V/V_c$ ， $\tau \equiv T/T_c$ 。在一级相变的共存区内要通过**麦克斯韦构造**（两部分曲线面积相等）将压强曲线变成等压线，也就是在共存区内的温度和压强都是常数，只有两相的体积可以线性变化。共存区的一定范围内，系统可以处在亚稳态。随着温度升高，一级相变的共存区逐渐缩小，直至收缩成临界点。超过临界温度时，系统处于气液不分的流体相。

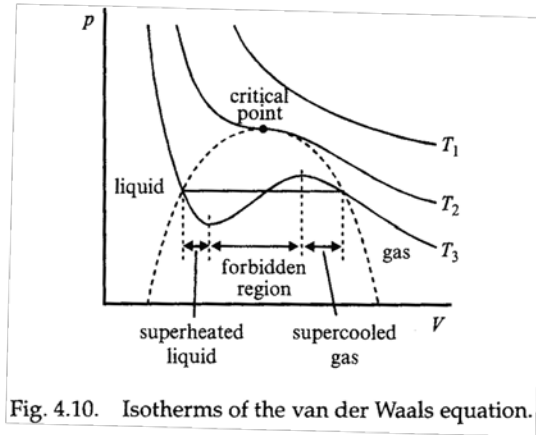


Fig. 4.10. Isotherms of the van der Waals equation.

产生对称性破缺的一级相变（如固液相变）没有对应的二级相变点。

2.6 伊辛模型与平均场理论

伊辛模型的哈密顿量为

$$H = -J \sum_{\langle i, j \rangle} s_i s_j - \mu_0 h \sum_{i=1}^N s_i \quad (2.54)$$

其中 $\langle \rangle$ 表示只有当 i 和 j 为临近格点时才进行求和运算（只计算一次）， J 是相互作用能，

h 是外磁场， μ_0 是磁矩。每个格点的自旋取值 s 只能是+1或者-1。

一维伊辛模型的哈密顿量可以改写为

$$H = -J \sum_{i=1}^N s_i s_{i+1} - \frac{1}{2} \mu_0 h \sum_{i=1}^N (s_i + s_{i+1}) \quad (2.55)$$

相应的正则系综配分函数为

$$Z_N(\beta, h) = \sum_{s_1=\pm 1} \cdots \sum_{s_N=\pm 1} \exp \left(\beta \sum_{i=1}^N \left(J s_i s_{i+1} + \frac{1}{2} \mu_0 h (s_i + s_{i+1}) \right) \right) \quad (2.56)$$

其热力学极限下的严格解为

$$Z_N(\beta, h) = \left(\exp(\beta J) \cosh(\beta \mu_0 h) + \left(\exp(-2\beta J) + \exp(2\beta J) \sinh^2(\beta \mu_0 h) \right)^{1/2} \right)^N \quad (2.57)$$

亥姆霍兹自由能

$$\begin{aligned} F(\beta, h) &= -\frac{1}{\beta} \ln Z_N(\beta, h) \\ &= -NJ - \frac{1}{\beta} N \ln \left(\cosh(\beta \mu_0 h) + \left(\exp(-4\beta J) + \sinh^2(\beta \mu_0 h) \right)^{1/2} \right) \end{aligned} \quad (2.58)$$

$T = 0$ 可以看作是相变点，有限温度下没有相变。无外场时，磁化强度 $\langle M \rangle = 0$ ，无长程序。

无外场的二维伊辛模型有严格解，存在临界温度

$$T_c = 2.269185 J / k_B \quad (2.59)$$

临界温度以上磁化强度 $\langle M \rangle = 0$ ，无长程序；临界温度以下 $\langle M \rangle \neq 0$ ，有长程序，存在正负对称的两个解，发生对称性破缺。

有外场的二维伊辛模型和三维伊辛模型都没有严格解。

分子平均场理论的基本思想是研究某个给定的分子，并且忽略涨落，把周围的分子对给定分子的作用看作是平均场，从而把多体的统计问题简化成少体问题。**热力学微扰理论**的主要思想是固定单个位点的哈密顿量，通过变分原理确定最优的扰动项。两者的基本假设都是把多体哈密顿量近似成单体哈密顿量。一维伊辛模型的平均场解为自洽场方程：

$$\langle s_i \rangle = \tanh(\beta \mu_0 \langle h_i \rangle) = \tanh(\beta \mu_0 h + \beta J z \langle s_i \rangle) \quad (2.60)$$

朗道平均场理论通过在相变温度附近对序参量进行级数展开定性描述一级和二级相变的主要特征。当 $d < 4$ 时，朗道平均场理论不适用；当 $d = 4$ 时不十分适用，需要计入对涨落的修正才适用；当 $d > 4$ 时，朗道平均场理论适用。