

量子统计

王延颢

2015年1月7日

2. 统计物理基本概念

2.1. 统计物理基本假设

统计物理是研究多体体系的集合行为的理论。目前平衡态统计物理理论比较成熟。对于一个给定的热力学系统，**势能面** (potential energy surface) 是指由不同构型形成的势能的集合，**系综** (ensemble) 是指系统在给定宏观条件下所有状态的集合。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 (principle of equal weights): 一个热力学体系有相同的几率访问具有相同能量的每一个微观态 (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在温度恒定的系综下, 系统处在第 j 个状态的几率服从 Boltzmann 分布

$$P_i = \exp(-\beta E_i) / Z \quad (2.1)$$

其中配分函数 (partition function)

$$Z = \sum_i \exp(-\beta E_i) \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (2.2)$$

而系统处于能量为 E 的几率为

$$P(E) = g(E) \exp(-\beta E) / Z \quad (2.3)$$

其中 $g(E)$ 为能量为 E 的状态数。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 $\{\bar{r}_i\}$ 和动量 $\{\bar{p}_i\}$ 组成) 为自变量的概率密度分布函数的归一化因子。原则上, 知道了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。

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: 蒙特卡罗模拟 (Monte Carlo, MC) 基于对系统的系综进行重要性采样, 从而一个热力学量 A 的宏观平均值 (对应于实验可观测量) 为

$$\langle A \rangle = \sum_i A_i \exp(-\beta E_i) / Z \quad (2.4)$$

时间平均：分子动力学模拟（Molecular Dynamics, MD）基于对时间演化的模拟，从而宏观平均值

$$\bar{A} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t A(t') dt' \approx \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A(t_i) \quad (2.5)$$

在热力学极限下（粒子数 $N \rightarrow \infty$ ，密度 $\frac{N}{V}$ 保持常数），微正则系综（NVE）、正则系综（NVT）、巨正则系综（ μVT ）等价。其中 N 为粒子数， V 为体积， T 为温度， μ 为化学势（即单个粒子的平均自由能）。

8.2. 热力学量

一个 NVT 系综下的粒子体系总的内能有两种划分方式：1) 分为动能和势能两部分

$$E = E_k + E_p \quad (2.6)$$

动能 E_k 反映粒子的微观运动具备的能量，势能 E_p 反映粒子间的相互作用。2) 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。因为温度效应导致的体系内部的混乱对应的能量是无法用于对外做功的，刻画体系混乱度的热力学量定义为熵 S ，其对应的能量为 TS 。而体系可以用来对外做功的那部分能量定义为自由能

$$F = E - TS \quad (2.7)$$

常用的热力学量有：

1) **动能：**每个粒子的动能的叠加

$$E_k = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \mathbf{v}_i^2 \right\rangle \quad (2.8)$$

2) **温度：**系统动能的平均

$$T = \frac{1}{dNk_B} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i^2 \right\rangle \quad (2.9)$$

其中 d 是空间维数。

3) **势能：**每个粒子上势能的叠加

$$E_p = \left\langle \sum_{i=1}^N E_{pi} \right\rangle \quad (2.10)$$

4) **压强**: 由维里力计算得到

$$p = \frac{k_B T N}{V} + \frac{1}{dV} \left\langle \sum_{i < j} \mathbf{f}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} \right\rangle \quad (2.11)$$

5) **焓**: 可以理解为 NPT 系综下系统的有效总内能

$$H = E + pV \quad (2.12)$$

6) **熵**:

$$S = k_B \ln \Omega(N, V, E) \quad (2.13)$$

其中 Ω 是系统的总微观状态数。

7) **Helmholtz 自由能**:

$$F = E - TS = -k_B T \ln Z \quad (2.14)$$

8) **Gibbs 自由能**: NPT 系综下系统的自由能

$$G = F + pV = E - TS + pV \quad (2.15)$$

9) **化学势**: 平均每个粒子的自由能

$$\mu = \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T, p} = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T, V} \quad (2.16)$$

8.3. 热容

一个平均能量为 $\langle E \rangle$ 的体系的定容热容量的定义为 $C_V = \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right|_{N, V}$ 。以下证明在正则系

综下 C_V 与能量的均方涨落有下列关系: $C_V = \frac{1}{k_B T^2} \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle$ 。

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

$$\langle E \rangle_{N, V, T} = \frac{\int g(E) E \exp(-\beta E) dE}{\int g(E) \exp(-\beta E) dE} \quad (2.17)$$

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

$$A(\beta) \equiv \int g(E) E \exp(-\beta E) dE \quad (2.18)$$

$$B(\beta) \equiv \int g(E) \exp(-\beta E) dE \quad (2.19)$$

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

$$\frac{\partial A}{\partial \beta} = - \int g(E) E^2 \exp(-\beta E) dE = - \langle E^2 \rangle B \quad (2.20)$$

$$\frac{\partial B}{\partial \beta} = - \int g(E) E \exp(-\beta E) dE = - \langle E \rangle B \quad (2.21)$$

则

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = \frac{\partial (A/B)}{\partial \beta} = \frac{B \frac{\partial A}{\partial \beta} - A \frac{\partial B}{\partial \beta}}{B^2} = \frac{A}{B} \langle E \rangle - \langle E^2 \rangle = \langle E \rangle^2 - \langle E^2 \rangle \quad (2.22)$$

所以

$$C_V = \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right|_{N,V} = \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = \left(-\frac{1}{k_B T^2} \right) (\langle E \rangle^2 - \langle E^2 \rangle) = \frac{1}{k_B T^2} \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle \quad (2.23)$$

8.3. 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) 分子之间没有相互吸引力；
- (3) 分子之间及分子与器壁之间发生的碰撞不造成动能损失；
- (4) 在容器中，未碰撞时考虑为作匀速运动，气体分子碰撞时发生速度交换，无动能损失；
- (5) 理想气体的内能是分子动能之和。

理想气体的哈密顿量为 $H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}$ ，由此可以推导出理想气体状态方程

$$PV = Nk_B T \quad (2.24)$$

考虑有限体积气体分子之间存在弱相互作用，范德瓦耳斯修正后的状态方程为

$$\left(P + \frac{A}{V^2} \right) (V - B) = Nk_B T \quad (2.25)$$