

高等统计物理

王延颢

2016年2月14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系统的集合行为的理论。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。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 i 个状态的几率服从 Boltzmann 分布

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

其中配分函数 (partition function)

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

而系统处于能量为 U 的几率为

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

其中 $g(U)$ 为能量为 U 的状态数 (态密度)。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: 对一个热力学系统的系综里所有可能的构型进行加权 (玻尔兹曼分布) 平均。在分子模拟中, 蒙特卡罗模拟 (Monte Carlo, MC) 基于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，)，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

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

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

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

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（ NVU ，习惯写成 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

$$U = U_k + U_p \quad (2.6)$$

动能 U_k 反映粒子的微观运动具备的能量，势能 U_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，因为体系内部的混乱对应的那部分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

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

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**:

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

其中 Ω 是系统的总微观状态数。

7) **Helmholtz 自由能**:

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

8) **Gibbs 自由能**: NPT 系综下系统的自由能

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

9) **化学势**: 平均每个粒子的自由能, 表征单个粒子进出系统的能力

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

8.3. 热容

一个平均能量为 $\langle U \rangle$ 的体系的定容热容量的定义为 $C_V = \left. \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T} \right|_{N,V}$ 。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: $C_V = \frac{1}{k_B T^2} \langle (U - \langle U \rangle)^2 \rangle$ 。

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

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

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

$$A(\beta) \equiv \int g(U)U \exp(-\beta U) dU \quad (2.18)$$

$$B(\beta) \equiv \int g(U) \exp(-\beta U) dU \quad (2.19)$$

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

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

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

则

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

所以

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

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) 粒子体积与气体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

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