

高等统计物理

王延颢

2017年2月16日

2. 统计物理基本概念

2.1. 热力学定律

热力学 (thermodynamics) 是从宏观角度研究物质的热运动性质及其规律的学科。热力学并不追究由大量微观粒子组成的物质的微观结构, 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。它满足于用少数几个能直接感受和可观测的宏观状态量诸如温度、压强、体积、浓度等描述和确定系统所处的状态。

热力学第零定律: 如果两个热力学系统均与第三个热力学系统处于热平衡 (温度相同), 则它们彼此也必定处于热平衡。即热平衡是可传递的。由此可以定义温度。

热力学第一定律 (能量守恒定律): 一个热力学系统的内能增量等于外界向它传递的热量与外界对它所做的功的和。可以用公式表示为:

$$dU = \delta Q + \delta W + \mu dN \quad (2.1)$$

其中 dU 是系统内能的增量, δQ 是外界向系统传递的热量, δW 是外界对系统做的功, μ 是化学势, dN 是粒子数的变化。

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地对外做功的机器) 的存在。

热力学第二定律:

克劳修斯表述: 热量可以自发地从温度高的物体传递到较冷的物体, 但不可能自发地从温度低的物体传递到温度高的物体。

开尔文-普朗克表述: 不可能从单一热源吸取热量, 并将这热量完全变为功, 而不产生其他影响。

熵表述: 随时间进行, 一个孤立体系中的熵不会减小, 用公式表示为

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

其中 dS 是系统熵的变化, T 是系统温度。

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;同时否定了第二类永动机(即只从单一热源吸收热量使之完全变为有用的功而不引起其他变化的热机)的存在。

热力学第三定律: 绝对零度时所有纯物质的完美晶体的熵值为零, 或者说绝对零度 ($T = 0 \text{ K}$ 即 $-273.15 \text{ }^\circ\text{C}$) 不可达到。

由以上定律和公式可以得到热力学的基本方程:

$$dU \leq TdS + \delta W + \mu dN \quad (2.3)$$

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

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \quad (2.4)$$

2.2. 统计物理基本假设

统计物理 (statistical physics) 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

$$P_i = \exp(-\beta U_i) / Z \quad (2.5)$$

其中离散形式的配分函数 (partition function)

$$Z = \sum_i \exp(-\beta U_i) \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (2.6)$$

而系统的能量为 U 的几率为

$$P(U) = g(U) \exp(-\beta U) / Z \quad (2.7)$$

其中 $g(U)$ 为能量为 U 的状态数（态密度）。

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

$$\langle A \rangle = \sum_i A_i \exp(-\beta U_i) / Z \quad (2.8)$$

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

$$\bar{A} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t A(t') dt' \approx \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A(t_i) \quad (2.9)$$

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）。

2.3. 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

$$U = U_k + U_p \quad (2.10)$$

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

$$F = U - TS \quad (2.11)$$

常用的热力学量有：

1) **动能**：每个粒子的动能的叠加

$$U_k = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \mathbf{v}_i^2 \right\rangle \quad (2.12)$$

2) **温度**：系统动能的平均

$$T = \frac{1}{dNk_B} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i^2 \right\rangle \quad (2.13)$$

其中 d 是空间维数。

3) **势能**：每个粒子上势能的叠加

$$U_p = \left\langle \sum_{i=1}^N U_{pi} \right\rangle \quad (2.14)$$

4) **压强**：由维里力计算得到

$$p = \frac{k_B T N}{V} + \frac{1}{dV} \left\langle \sum_{i < j} \mathbf{f}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} \right\rangle \quad (2.15)$$

5) **焓**：可以理解为 NPT 系综下系统的有效总内能

$$H = U + pV \quad (2.16)$$

6) **熵**：

$$S = k_B \ln \Omega(N, V, U) \quad (2.17)$$

其中 Ω 是系统的总微观状态数。

7) **Helmholtz 自由能**：

$$F = U - TS = -k_B T \ln Z \quad (2.18)$$

8) **Gibbs 自由能**： NPT 系综下系统的自由能

$$G = F + pV = U - TS + pV \quad (2.19)$$

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

$$\mu = \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T,p} = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V} \quad (2.20)$$

2.4. 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 $\{\vec{r}_i\}$ 和动量 $\{\vec{p}_i\}$ 组成) 为自变量的概率密度分布函数的归一化因子。连续相空间内的配分函数为

$$Z(\beta) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\vec{r}_i \int d\vec{p}_i \exp(-\beta U(\vec{r}_i, \vec{p}_i)) \quad (2.21)$$

或者

$$Z(\beta) = \int dU g(U) \exp(-\beta U) \quad (2.22)$$

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。几个常用的公式如下:

(1) 自由能

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z \quad (2.23)$$

(2) 内能

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (2.24)$$

(3) 熵

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = k_B \ln Z - k_B \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (2.25)$$

(4) 压强

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (2.26)$$

(5) 化学势

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (2.27)$$

(6) 热容

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = k_B \beta^2 \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \left(T \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (2.28)$$

2.5. 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

$$\langle U \rangle_{N,V,T} = \frac{\int g(U) U \exp(-\beta U) dU}{\int g(U) \exp(-\beta U) dU} \quad (2.29)$$

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

$$A(\beta) \equiv \int g(U) U \exp(-\beta U) dU \quad (2.30)$$

$$B(\beta) \equiv \int g(U) \exp(-\beta U) dU \quad (2.31)$$

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

$$\frac{\partial A}{\partial \beta} = - \int g(U) U^2 \exp(-\beta U) dU = - \langle U^2 \rangle B \quad (2.32)$$

$$\frac{\partial B}{\partial \beta} = - \int g(U) U \exp(-\beta U) dU = - \langle U \rangle B \quad (2.33)$$

则

$$\frac{\partial \langle U \rangle}{\partial \beta} = \frac{\partial (A/B)}{\partial \beta} = \frac{B \frac{\partial A}{\partial \beta} - A \frac{\partial B}{\partial \beta}}{B^2} = \frac{A}{B} \langle U \rangle - \langle U^2 \rangle = \langle U \rangle^2 - \langle U^2 \rangle \quad (2.34)$$

所以

$$C_v = \left. \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T} \right|_{N,V} = \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial \beta} = \left(-\frac{1}{k_B T^2} \right) \left(\langle U \rangle^2 - \langle U^2 \rangle \right) = \frac{1}{k_B T^2} \langle (U - \langle U \rangle)^2 \rangle \quad (2.35)$$

2.6. 理想气体

理想气体是由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 $H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}$ ，由此可以计算得到理想气体的配分函数

$$Z^{\text{id}} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N \quad (2.36)$$

其中热波长

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (2.37)$$

h 是普朗克常数。由此可以推导出理想气体状态方程

$$PV = Nk_B T \quad (2.38)$$

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

$$\left(P + \frac{A}{V^2} \right) (V - B) = Nk_B T \quad (2.39)$$