
Notes for Statistical Mechanics

禰科材

中国科学技术大学 化学物理系

2023 年 7 月 1 日

| | |
|------------------------------|----|
| 目 录 | 1 |
| 目 录 | |
| 1 前言 | 2 |
| 2 系综理论的基本原理 | 3 |
| 2.1 刘维尔定理 | 3 |
| 2.2 分布函数 | 4 |
| 2.3 微正则系综 | 5 |
| 2.3.1 对热力学的反思 | 5 |
| 2.3.2 微正则系综的研究方法 | 6 |
| 2.4 经典理想气体 | 7 |
| 2.4.1 一些直觉 | 8 |
| 2.4.2 Ω 的计算 | 8 |
| 3 正则系综 | 10 |
| 3.1 统计学与热力学的联系 | 11 |

1 前言

统计力学将热力学问题归结于 **概率与统计推断**，以等概率假设与遍历性假设为基础，建立起一整套关于微观-宏观相互联系的桥梁。通过一定的统计推断，我们可以从众多自由度中提取出一些重要信息，而忽视一些细节，或者无关紧要的部分 [5]。

虽然我们打算忽略一些细节，但是还是得来看看这些细节都是怎么一回事。经典力学以相空间和哈密顿函数为基础，以 **正则变量** 的时间演化给出力学系统的时间演化。这些正则变量服从哈密顿方程：

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (1)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (2)$$

不过，要想求解如此庞大的耦合微分方程系统是很困难的一件事——例如采样，而且是对 10^{23} 量级的粒子数！既然庞加莱早已证明，连最简单的三体问题都没有解析解，且对初值敏感，**我们又有什么信心认为对于 10^{23} 量级的结果是可靠的呢？**

好消息是，统计力学的遍历性假设将会让这些烦人的细节从我们的面前消失。考虑一个宏观小而微观大的子系统，它与周围的环境进行着复杂紊乱的相互作用，所以我们有理由认为：在足够长的时间间隔内子系统在自身所有可能的状态中经历足够多的次数 [2]。同时，这一假设也让我们相信：某个子系统的统计分布与同一系统的其他任意小部分的初始状态无关，因为从任何初始状态出发，这个系统总是将所有可能的状态都走了足够多遍，以至于这种初始状态的影响在足够长的时间内，被系统其余的、更为广大的部分的影响所完全消除。换句话说，**每一个状态都可以取为初始状态**。

所以我们看到，统计力学对一个物理系统的预言具有概率的特征。但必须指出的一点是，这样的概率绝非系统所固有，而是因为得到这些结论所依据的条件远比完整的力学描述所需要的少得多——例如我们可以仅用三个宏观可测的状态参量就能完全确定一个宏观系统，还能确定系统其他的状态参量的值，而这三个自由度实际上将天文数字的微观自由度都统摄其下。

另一个问题是 **微观可逆性与宏观不可逆性的矛盾**——如果用 $-t$ 替代求解结果中的 t （做一个时间反演，或者说把录像带倒着放）仍然是演化方程的一个可能的解，但我们从来没有观察到滴进池塘的墨水又重新聚集成刚滴进去时的形状。

2 系综理论的基本原理

经典力学通过相空间中的点 (q, p) 来描述一个系统的某个状态。它们的演化满足正则方程

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (3)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (4)$$

现在，我们想要考虑的不是一个状态，而是一大群状态——在单一瞬间同时考虑大量系统，他们全部是给定系统的某种“思维复本”——其特性由与原系统一样的宏观态来表征，但极其自然地处在所有各种可能的微观态中 [1]。

所以，所谓系综是这样一个集合，它是相空间中满足所有约束条件（粒子位置有限、总能量有限）的一个区域——这里默认是连续的，因为一个宏观态统摄下的微观态是如此之多，以至于两个相邻微观态之间的间隔足够小。

现在，这一大群具有与宏观态相同宏观性质的微观态随着时间的变化都会在相空间内画出一条条轨迹，同时这个集合的位置和形状也会随着时间不断变化。和在力学中所遵循的思路相似，我们希望找出这一演化的运动积分，而 **刘维尔定理** 则能完成这个任务。

2.1 刘维尔定理

虽然每一个宏观态统摄下的微观态都具有相同的宏观性质，但它们在系综所包括的区域内的分布可能不是均匀的，有疏密之分。这驱使我们定义 **相点密度** $\rho(q, p, t)$ 如下：

$$\rho = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta V} \quad (5)$$

这里的定义是离散的，但基于许多考虑，我们更喜欢一个连续、归一化的概率密度 $\rho(q, p, t)$ ，满足

$$\int_{\Omega} \rho(q, p, t) d\omega = 1 \quad (6)$$

使得物理量的系综平均可以表示为

$$\langle f \rangle = \int_{\Omega} \rho(q, p, t) f(q, p, t) d\omega \quad (7)$$

我们也可以这样理解相点密度 ρ ：在系综内任意划定一个区域 $d\omega$ ，在某一相点在系综内进行遍历的过程中，在这个区域内找到这个相点的概率为 $\rho d\omega$ ，或者说在遍历过程中，系统的代表点在此处停留的时间与总时间的比 $\Delta t/T$ 收敛于 $\rho d\omega$ 。

代表点的演化在相空间中对应于一个正则变换在时间上的连续伸展 [3]，而正则变换的

Jacobi 行列式的绝对值恒等于 1，所以我们期望：系综的时间演化服从流体的连续性方程

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (8)$$

事实也确实如此。代入哈密顿正则方程，即可得到著名的 **刘维尔定理**：

$$\frac{d\rho}{dt} \equiv \frac{\partial \rho}{\partial t} + [\rho, H] = 0 \quad (9)$$

根据这个定理，**正如随同一个相点一道运动的观察者所看到的那样，相点的局部密度随时间保持恒定，是运动积分**。因此，这群相点在相空间中的运动，从本质上说，跟不可压缩流体在物理空间中的运动是一样的！

反思与质疑

当看到式子 $[\rho, H]$ ，一些读者可能会有这样的疑问： ρ 是系综的局部性质， ρ 在某一点的值是与该点周围的相点分布情况有关，而 H 则是这个相点的哈密顿量。那么二者的对象不同，怎么能做 Poisson 括号呢？

对于这个问题，我觉得可以这样回答： H 并不只是某个相点的哈密顿量，因为根据正则方程，我们实际上在整个相空间内都定义了一个相场 [4]

$$\dot{\xi}_i = \Omega_{ij} \frac{\partial H}{\partial \xi_j} \equiv \Delta H, \quad \Omega = \begin{bmatrix} \mathbf{0} & I \\ -I & \mathbf{0} \end{bmatrix}$$

这个场穿过了系综内所有的相点，所有的相点都沿着这个场进行运动，那么这个场的对象当然就是整个系综了。

2.2 分布函数

从刘维尔定理可以知道，既然分布函数 ρ 是一个物理量，它必然是变量 q, p, t 的函数，并且以某一点所代表的子系统在运动时保持不变。所以，它应当可以被写作系统所有独立运动积分的一些组合。

实际上，分布函数并不依赖于所有的独立运动积分，我们只需要考虑到这样一件事：根据统计独立性，两个子系统的组合的分布函数 ρ_{12} 应当等于 ρ_1 与 ρ_2 的乘积，所以

$$\ln \rho_{12} = \ln \rho_1 + \ln \rho_2 \quad (10)$$

即分布函数的对数是可加性的量。所以我们可以得出结论：**分布函数不仅是运动积分，而且还是可加的运动积分**！而力学系统可加的运动积分只有七个：能量、动量的三个分量以及角动量的三个分量，所以分布函数形式上应该能写为它们的线性组合

$$\ln \rho_a = \alpha_a + \beta E_a(q, p) + \gamma \cdot P_a(q, p) + \delta \cdot M_a(q, p) \quad (11)$$

由此可见，可加性的运动积分的值完全确定了系统的统计性质，也就是说完全确定了它的任何子系统的统计分布，因而同时也确定了子系统的任意物理量的平均值。**正是这七个独立的可加运动积分代替了在用力学方法处理问题时所需要的多得不可想象的初始条件。**

上面的讨论使得我们可以直接构造出一个适用于描述系统的统计性质的分布函数——既然不可相加的运动积分的值不会对系统的统计性质造成影响，那么任意函数 ρ 只要它仅依赖于可加运动积分，并且满足刘维尔定理，就可以用来干这件事。

此时，如果我们关注的是系统的某个稳定状态，那么自然而然地就要求 ρ 不明显地依赖于时间——这就导致 $[\rho, H] = 0$ 。不妨假设函数 ρ 对坐标 (q, p) 的依存关系只是通过对哈密顿函数 $H(q, p)$ 来实现，即

$$\rho(q, p) = \rho[H(q, p)] \quad (12)$$

在随后对正则系综的讨论中我们将看到，在这类系综中最自然的选择，是以下的密度函数

$$\rho(q, p) \propto \exp \left[-\frac{H(q, p)}{kT} \right] \quad (13)$$

其所定义的系综即为 **正则系综**。

当然，最简单的分布函数莫过于一个不依赖于任何坐标动量的常值函数了，它对应的就是接下来的主题：**微正则系综**。

2.3 微正则系综

2.3.1 对热力学的反思

为了理清科学家们提出微正则系综的灵感来源，在进入正式的讨论之前，我们先进行一些哲学反思：自然界基于什么理由使得热力学过程得以发生？隐藏在看起来非常混乱的物理化学 I 的教学内容背后的，究竟是什么规律？

现在，是时候给这些问题一个明确的解答了。

一切的一切都迫使我们相信：从微观状态数的量值和它依赖于参数 N, V 和 E 的性质，我们可以推导出给定系统的全部热力学特性。

也就是说：配容数是第一性的，是自然界的最优化目标函数。

我们还发现，自然界为配容数选择的决策参量有三个，分别是 N, V, E ： $\ln \Omega(N, V, E)$ ，所以它的三个偏导数在优化过程中有非常重要的作用，**它们代表了配容数上升的倾向有多大：**

$$\beta = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{N, V}, \quad \eta = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_{N, E}, \quad \zeta = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} \right)_{V, E} \quad (14)$$

热力学起初是人类根据完全的宏观经验总结出的一些规律（而没有涉及任何微观的分子原子或者能级之类的概念）。经过经年的实践，人类通过感官的认识，将配容数的三个重要偏导数所代表的内涵分别都取了名字：**温度、压强以及化学势**——回忆热力学第一定律与第二定律的联合方程 $dE = TdS - PdV + \mu dN$ 以及各种热力学平衡条件。这些是人类最初认识“热及其动力学”（Thermodynamics）的出发点。所以虽然它采用了很多数学记号，看起来具有坚实的数学基础，但它终究是一个完全唯像的理论，这些偏导数的正确性只能通过实验检验，而不是逻辑。

但现在的情况有了一些变化。我们认识到熵这个量似乎和其他状态参量不同，因为自然界总是要熵增的方向发展，它的地位应当和其他状态参量有所差别。将熵还原为配容数之后，我们相信，或者说信仰：自然界总是想运动至配容数更大的地方。从这里出发，**我们希望将统计学引入我们的理论体系中，并为热力学提供一个合理的解释。**

为了凸显配容数以及熵的第一性，我们将 dS 写到等式的左边：

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \quad (15)$$

带入熵的定义式 $S \equiv k \ln \Omega$ ，对应可知

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad \eta = \frac{P}{kT}, \quad \zeta = -\frac{\mu}{kT} \quad (16)$$

请仔细品味与物理化学 I 或者其他哪本热力学教材的差别：这里是以微观状态数 Ω 及其最优化为基础的，而能量、体积和粒子数则沦为了一个决策变量，温度、压强与化学势则沦为了对这三个决策变量的偏导数——不再像从前那样具有平等的地位（这里指的是任何单组分平衡态可以用任意三个状态参量完全确定，其中必须要有一个广度性质）。

由此可见，**统计力学之路，莫非陟降二途**。陟，意指向峰巅攀爬，即导出基本定律，同时厘清各种热力学概念；降，下山，即将基本原理应用于诸多情形。下面我们先来爬山。非常明显，基于以上的反思，这第一个台阶应是计算 $\Omega(N, V, E)$ 的表达式。

2.3.2 微正则系综的研究方法

从前文可知，选择决策参量 (N, V, E) 来描述一个正在执行优化过程的系统是一件非常自然的事，因为我们的目标是用它们表示出配容数 Ω 。对于粒子数 N 和体积 V 的约束不太能够导出新的关系，但是对能量的限制却可以：对于一个有确定能量的系统，它有许多的简并态。在这些简并态中，我们没有理由认为其中哪一个是比另外几个更优越——因为极小的扰动都会使得系统从一个态变为能量差不多相等的另一个态。

所以，我们为以 (N, V, E) 标记的系综中的每一个态都赋予相等的概率，即系综的任何代

表点处于相空间中所允许的区域内的概率都是完全相等的，这就是 **等概率假设**，这样的系综称为 **微正则系综**。

虽然在微正则系综中，系统的宏观态由分子数 N 、体积 V 和能量 E 来确定，但现在我们要求能量 E 可以在一个范围内波动——从 $E - \Delta/2$ 到 $E + \Delta/2$ 。这样一来，系综区域被限制在一个“超壳层”内。微正则系综的密度函数为

$$\rho(q, p) = \begin{cases} \text{const}, & \text{for } E - \frac{1}{2}\Delta \leq H(q, p) \leq E + \frac{1}{2}\Delta \\ 0, & \text{else} \end{cases} \quad (17)$$

不难看出，对于微正则系综而言，某个物理量的时间平均与其系综平均可以交换积分次序，也就是说这两种求平均值的过程可以相互颠倒。而对于长时间的平均值，根据遍历性假设，系综内每一个成员都做了几乎相同的事，那么取系综平均值又变得无关紧要 [1]。

由此可见，**一个物理量在微正则系综上的时间平均等于系综平均**。

对于系统的其他状态函数，我们写出热力学第一定律与第二定律联合公式的变形

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

带入 $S = k \ln \Omega$

$$d \ln \Omega = \frac{1}{kT}dE + \frac{p}{kT}dV - \frac{\mu}{kT}dN \quad (18)$$

同时有

$$d \ln \Omega = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{V,N} dE + \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_{N,E} dV - \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} \right)_{E,V} dN \quad (19)$$

所以对应即可，比如

$$\beta = \frac{1}{kT} = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{V,N} \quad (20)$$

由于 Ω 是 (N, V, E) 的函数，那么这些偏导数也是 (N, V, E) 的函数。这样一来，根据这些等式 (20) 我们就可以得到各种宏观状态参量之间的关系，也就爬到半山腰了。

2.4 经典理想气体

作为一个爬山的例子，我们现在来推导经典理想气体所满足的理想气体状态方程以及能量均分定理：

$$PV = nRT$$

$$E = \frac{3}{2}k_bT$$

2.4.1 一些直觉

经典理想气体是一个 **由无相互作用粒子组成、且不考虑粒子内部结构的经典系统**。之所以考虑这样一个系统，是因为它可以对 $\Omega(N, V, E)$ 提供一个明确的计算方法（虽然这种方法是渐进性质的）。

不仅如此，在进行具体计算之前，就已经可以通过一些直觉性的洞察，来获得系统的状态函数之间所满足的一些关系。比如倘若粒子中任何一个处于资用空间特定区域内的概率与其他粒子的位置完全无关，则该系统 N 个粒子空间分布方式的总数，将简单地等于各个粒子能够独立容纳于资用空间内的分布方式数的乘积，也即概率论中的 **独立性**。

所以，系统分布方式的总数与 V 的 N 次幂成正比：

$$\Omega(N, V, E) \propto V^N \quad (21)$$

与前文所述进行对比，易得

$$\frac{P}{T} \equiv k \left(\frac{\partial \ln \Omega(N, V, E)}{\partial V} \right)_{N, E} = k \frac{N}{V} + C \quad (22)$$

其中 C 为常数，若 $C = 0$ ，则可得到理想气体状态方程

$$PV = nRT \quad (23)$$

2.4.2 Ω 的计算

考虑以 a 为边长的三维势箱，若只有一个粒子： $N = 1, V = a^3, E = \epsilon$ 。以下使用国际单位制考虑量级，是为了能够方便地看出某些项是否可以忽略。根据量子力学，系统的能级为

$$\epsilon_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad n_x, n_y, n_z \in \mathbb{N} \quad (24)$$

很自然地定义三维态空间，系统的状态离散而均匀地分布于态空间中，如图 1 所示。注意，所有的态只分布在一个卦限中，所以这里只有八分之一球体，**而这个八分之一球体的体积则对应于能量小于一定值的态的个数**。

热力学上，我们从微观状态数 Ω 出发，可以计算系统的其他状态函数。由于我们这里考虑的是一个壳层内的状态，不妨使用 **能态密度函数** $\bar{\Omega}(E)$ 来代替之。为了计算 $\bar{\Omega}(E)$ ，我们通过计算累积能态数 $\Phi(E)$ ，然后再对 E 求导即可。这件事和概率论中的累积分布函数和概率密度函数的关系很相似：

$$\Phi(E) = \int_0^E \bar{\Omega}(E) dE, \quad \bar{\Omega}(E) = \Phi'(E) \quad (25)$$

稍加计算可得

$$\bar{\Omega}(E) = \frac{1}{4}\pi \left(\frac{8ma^2}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} \quad (26)$$

如果系统中有 N 个粒子，不考虑它们之间的相互作用，系统总能量应对 $3N$ 个自由度求和：

$$\epsilon = \sum_{j=1}^{3N} \epsilon_j = \frac{\hbar^2}{8ma^2} \sum_{j=1}^{3N} n_j^2 \quad (27)$$

此时，态空间为 $3N$ 维， $\Phi(E)$ 对应于 $3N$ 维球体的体积，其体积公式如下：

$$V_{3N} = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2 + 1)} R^{3N} \quad (28)$$

计算累计能态数时，注意需要除以 2^{3N} 以及 $N!$ ，结果如下：

$$\Phi(E) = \frac{1}{2^{3N} N!} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} \left(\frac{2ma^2 E}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{3N/2} \quad (29)$$

由于 $\frac{3N}{2} + 1 \simeq \frac{3N}{2}$ ，忽略掉求导时出来的常数因子，能态密度如下：

$$\Omega(E) = \frac{1}{2^{3N} N!} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} \left(\frac{8ma^2}{\hbar^2} \right)^{3N/2} E^{3N/2-1} \quad (30)$$

反思与质疑

累计能态密度中需要除以的两个因子 2^{3N} 以及 $N!$ 的原因分别是每个自由度只能取正整数，以及每个粒子不可分辨。由于理想气体空间上的稀薄导致的态占据、态分配上的稀薄，相同分子处于同一个态的几率很小，以至于可以忽略不计，所以不需要再添加一个组合因子。

那么为什么考虑 $3N$ 个自由度时应当除以 $N!$ 而不是 $(3N)!$ 呢？那是因为这是这 N 个粒子不可区分，而不是这 $3N$ 个自由度不可区分，对于每一个粒子来说， x, y, z 都是可以区分的。

不过，对于不可分辨粒子设定的合理性，则需要追溯至吉布斯佯谬中来。若认为组成理想气体的各个粒子是可以标号的，首先便会导致推出的熵公式不满足加和性。其次，在考虑同种粒子在同一压强下的混合时，也会推出此时的混合熵正定的矛盾 [1]。基于逻辑上的考虑，认为这些粒子具有全同性会使得我们的理论自洽。

读者不妨以斯特林公式估计 Ω ，以国际单位制，它的量级为 $10^{10^{23}}$ ，是一个非常庞大的数字，基本上可以将常用的任何数字不吐骨头地吃掉。

现在就可以计算系统的其他状态函数的值了：

$$\ln \Omega = \frac{3N}{2} \ln E + \ln \frac{dE}{E} + N \ln V + f(V) \quad (31)$$

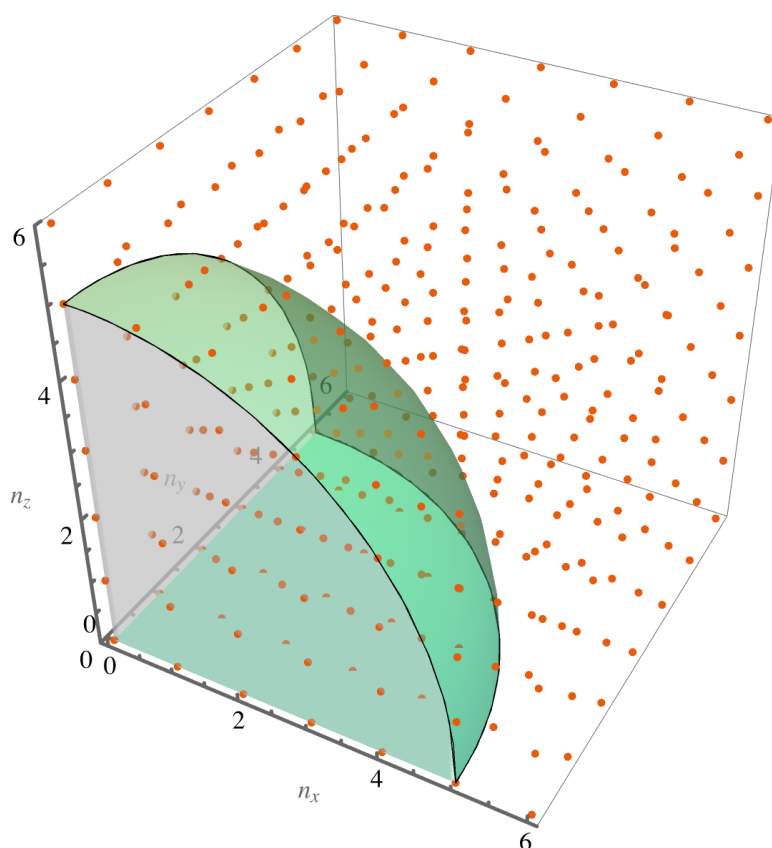


图 1: 系统的状态分布离散而均匀

根据之前的公式，可以分别从中得到 [能量均分定理](#) 和 [理想气体状态方程](#) 这两个实验上得到的准确结果。

注意，这里的推导是课上所讲，但我认为更好的、更有逻辑性和连贯性的导出方式应当是 [1] 第一章中对理想气体的处理，请读者一定要看一看。

3 正则系综

[正则系综和微正则系综是等价的。](#)

反思与质疑

微正则系综专注于具有同一本征能量的简并微观态，并认为在这些微观态中，没有哪一个是主导，所以引入等概率假设；正则系综则关注具有不同本征能量的各简并集合之间的联系——不同简并集合的大小不同，这些集合之间的比例也有所差异。

所以等概率假设与 $e^{\beta E_\nu}$ 并不矛盾，因为一个描述的是简并集合内部的等概率性，一个描述的是这些简并集合之间的比例差异。并且，当我们说出“比例差异”的时候，也就自然地将问题理解为了一个几何概型：具有不同能量的各微观态仍然是等概率的，只是个数不一样。

关联函数与涨落相关，响应函数与耗散相关

3.1 统计学与热力学的联系

参考文献

- [1] Pathria. 统计力学：第三版. 高等教育出版社, 2017.
- [2] 朗道. 统计物理学 I. 高等教育出版社, 2011.
- [3] 梁昆森. 力学（下册）理论力学. 高等教育出版社.
- [4] 潘海俊. 理论力学导论. 中国科学技术大学出版社, 2022.
- [5] 苏禹. 统计力学笔记. 2022.
- [6] 郑纪鸣. 统计力学基础. 2021.