第二章 系综理论

1. 微正则系综

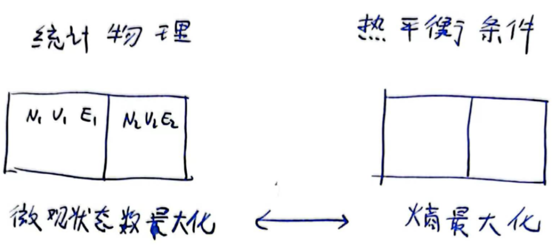
NVE，微正则系综广泛被应用在分子动力学模拟中。假定N个粒子处在体积为V的盒子内，并固定总能量(E)。此时，系综的温度(T)和系统压强(P)可能在某一平均值附近起伏变化。平衡体系为孤立系统，与外界即无能量交换，也无粒子交换。微正则系综的特征函数是熵$S(N, V, E)$[1]。

1.1. 微正则系综里的特性函数：熵

对于一个系统，给定一个总能量E，就确定一个宏观态。同一个的宏观态A可以有多种的微观状态。当系统内部允许能量交换时，每个微观状态发生的概率相等。因此宏观态A发生的概率正比于其对应的微观状态数$\Omega(A)$.

热平衡状态应对应微观状态数最大的宏观状态，同时远大于非平衡态。

对于平衡态，我们有两种视角：热力学中的热平衡条件和统计物理视角。在统计物理中，平衡态意味着微观状态数最大化；热平衡条件的熵判据则告诉我们平衡态意味着熵最大化。这提示我们熵与微观状态数间深层次的联系。



在进一步讨论熵的本质前，我们先讨论一个神秘因子β。在微正则系综里，系统的总能量E是给定的, 我们将系统分为两个体积相等且存在能量交换的部分，能量分别为E_1, E_2，且有$E_1 + E_2 = E$. 由此推出$\Omega(E) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1)$. 由$\frac{\partial \Omega}{\partial E_1} = 0$，推出$\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} - \frac{\partial \ln \Omega_2 E_2)}{E_2}\Big|_{E-E_1} = 0$，即：

[1] 系综简介参考https://www.zhihu.com/question/46506282/answer/102192842，下同

$$\frac{\partial\ln\Omega_1(E_1)}{\partial E_1}\Big|_{E_1=\overline{E}_1} = \frac{\partial\ln\Omega_2(E_2)}{\partial E_2}\Big|_{E_2=\overline{E}_2=E-\overline{E_1}}$$

于是我们发现出现了一个守恒量$\frac{\partial\ln\Omega(N,V,E)}{\partial E}\Big|_{N,V,\overline{E}}$,将其命名为$\beta$:

$$\beta \equiv \frac{\partial\ln(N,V,E)}{\partial E}\Big|_{N,V,\overline{E}}$$

β必然是T的普适函数(universal function),β与N,V无关，与形状无关，与具体物质无关。下面我们进一步确定β与T的关系。考虑一个系统，其总能量为E不变，子系统1具有能量$E_r(E_r \ll E)$的一个微观状态[2]的概率为：

$$P(E_r) \propto \Omega(E-E_r)$$

对$\ln\Omega(E-E_r)$做泰勒展开：

$$\ln\Omega(E-E_r) = \ln\Omega(E) + \frac{\partial\ln E}{\partial E}(-E_r) = \ln\Omega(E) - \beta E_r$$

由此推出：$P(E_r) \propto e^{-\beta E_r}$,根据归一化条件定出系数：

$$P(E_r) = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}}$$

我们知道β必然是T的普适函数，这意味着在不同的体系下β和T的函数关系相同，因此只要通过一个体系下的实验就可以定出β和T的关系。这里我们考虑黑体辐射。电磁波的能量是离散的：$\varepsilon_n = nh\nu$,计算平均值：$\overline{\varepsilon}(\nu) = \frac{\sum_n e^{-\beta\varepsilon_n}\varepsilon_n}{\sum_n e^{-\beta\varepsilon_n}} = \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu}-1}$[3]，对比试验数据，有$\beta \propto \frac{1}{T} = \frac{1}{k_B T}$, 其中$k_B$为玻尔兹曼常数。

得到了玻尔兹曼因子的表达式关于温度后，我们可以进一步探究熵与微观状态数的关系。根据上述讨论，有：

$$\frac{\partial\ln\Omega(N,V,E)}{\partial E}\Big|_{N,V,\overline{E}} = \frac{1}{k_B T}$$

对比热力学关系：

---

[2] 这里听起来很绕，意思是说我们没有考虑E_r的简并度

[3] $\sum_n e^{-\beta\varepsilon_n} = \sum_n e^{-\beta nh\nu} = \frac{1}{1-e^{-\beta h\nu}}$

记$X = \sum_n n\, e^{-\beta nh\nu}$

$Xe^{\beta h\nu} = \sum_n n\, e^{-\beta(n-1)h\nu} = \sum_n (n+1)e^{-\beta nh\nu} + 1$

$X\left(e^{\beta h\nu}-1\right) = 1 + \sum_n e^{-\beta nh\nu} = \frac{1}{1-e^{-\beta h\nu}}$

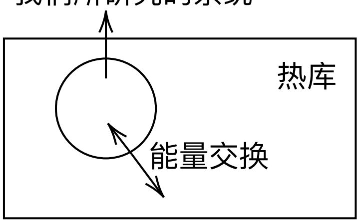
$$\left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_{N,V} = \frac{1}{T}$$

推出$\Delta S = k_B \, \Delta \ln \Omega$,通过零点的标定可以使得$S = k_B \ln \Omega$.

$S(N, V, E) = k_B \ln \Omega(N, V, E)$是特性函数，给出所有热力学特征：$\begin{cases} \dfrac{1}{T} = \left.\dfrac{\partial S}{\partial E}\right|_{N,V} \\ \dfrac{P}{T} = \left.\dfrac{\partial S}{\partial V}\right|_{N,E} \\ \dfrac{\mu}{T} = \left.\dfrac{\partial S}{\partial N}\right|_{V,E} \end{cases}$

2. 正则系综

NVT，正则系综是蒙特卡罗方法模拟处理的典型代表。假定N个粒子组成的系统处在体积为V的盒子内，能量为E_r.将其置于温度恒为T的巨大热库中,热库能量为E,满足$E \gg E_r$.此时，能量(E_r)和系统压强(P)可能在某一平均值附近起伏变化。平衡体系为封闭系统，与大热源热接触，能量交换达到热平衡，温度相等，热库足够大，温度确定。特征函数是亥姆霍兹自由能$F(N, V, T)$.



在正则系综下，系统[4]能量为E_r的一个微观状态, 其出现概率为 $P \propto \Omega(E - E_r)$. 对 $\ln \Omega(E - E_r)$ 泰勒展开，可得 $\ln \Omega = \ln \Omega(E) - \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} E_r$，又$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \equiv \beta = \frac{1}{k_B T}$，推出 $P \propto e^{-\beta E_r}$，根据归一化条件：

$$P = \frac{e^{-\beta E_r}}{\Sigma_r e^{-\beta E_r}} \tag{1}$$

进一步可以写出配分函数：

$$z = \Sigma_r e^{-\beta E_r}$$

其中Z是($\beta, N, V,$ 其他广义坐标)的函数，E_r是($N, V,$ 其他广义坐标) 的函数。在求正则系综的特性函数前，让我们先举个例子感受一下：用正则系综处理一下经典粒子，得到大名鼎鼎的玻尔兹曼统计分布。

2.1. 用正则系综处理经典粒子：玻尔兹曼统计分布[5]

[4] 这个里的系统指我们的研究对象，并非热库。

经典粒子指可区分，并且同一能级的一个量子态上可以有多个粒子。我们规定有L个简并度为1能级[6]，同时我们允许两个能级能量相等[7]：$\varepsilon_1 \leqslant \varepsilon_2 \leqslant \varepsilon_3 \cdots \leqslant \varepsilon_L$. 我们可以用一个$N$维向量来表述系统的微观状态：$\vec{j}=(j_1, j_2, \cdots j_N)$，其中$j_i$为$1-L$中的任意整数，表示第$i$个粒子所在能级的能量为$\varepsilon_{j_i}$. 显然有$E=\Sigma_\alpha \varepsilon_{j_\alpha}$. 由(1)可知，$P_{\vec{j}}=\frac{e^{-\beta E}}{z}=\frac{e^{-\beta \Sigma_\alpha \varepsilon_{j_\alpha}}}{z}$. 进一步可以写出低$i$个能级的平均粒子数：

$$\overline{n}_i=\sum_{\vec{j}}(p_{\vec{j}} n_i)=\sum_{\vec{j}}\left(p_{\vec{j}} \sum_{\alpha=1}^{N} \delta_{j_\alpha, i}\right)=\frac{\Sigma_j -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} e^{-\beta \Sigma_\alpha \varepsilon_{j_\alpha}}}{z}=-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} \ln z(\beta; \varepsilon_1, \cdots \varepsilon_L)$$

又：

$$z=\sum_{\vec{j}} e^{-\beta \Sigma_\alpha \varepsilon_{j_\alpha}}=\sum_{j_1 j_2 \ldots j_N} e^{-\beta \varepsilon_{j_1}} e^{-\beta \varepsilon_{j_2}} \cdots e^{-\beta \varepsilon_{j_N}}=\Pi_{\alpha=1}^{N} \sum_{j_\alpha} e^{-\beta \varepsilon_{j_\alpha}}=Z^N$$

其中$Z \equiv \sum_{j=1}^{L} e^{-\beta \varepsilon_j}$. 由此导出第$i$个能级的平均占据数：

$$\overline{n}_i=N\left(-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} \ln Z\right)=N\left(-\frac{1}{\beta Z}\frac{\partial e^{-\beta \varepsilon_j}}{\partial \varepsilon_i}\right)=\frac{N}{Z} e^{-\beta \varepsilon_j}$$

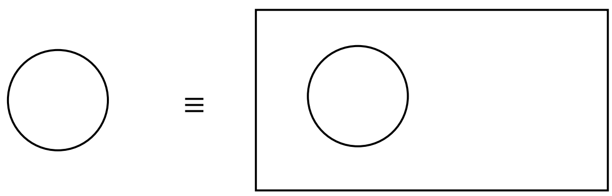
其中$e^{-\beta \varepsilon_j}$就是传说中的玻尔兹曼因子。

在文献中常常会把Z写成态密度的形式：定义态密度 $D(\varepsilon) \equiv \Sigma_j \cdot \delta(\varepsilon-\varepsilon_j)$ ，那么[8]：

$$Z=\sum_{j=1}^{L} e^{-\beta \varepsilon_j}=\Sigma_j e^{-\beta \varepsilon_j} \int d\varepsilon \delta(\varepsilon-\varepsilon_j)=\int d\varepsilon D(\varepsilon) e^{-\beta \varepsilon}$$

2.2. 正则系统的熵：冯诺依曼熵

首先我们要明白正则系综和微正则系综的等价性：二者只是描述同一个系统的不同视角，因此在这两个系综下推导出的热力学函数应该是等价的。接下来就利用二者的等价性，由微正则系综的熵导出正则系综的熵。



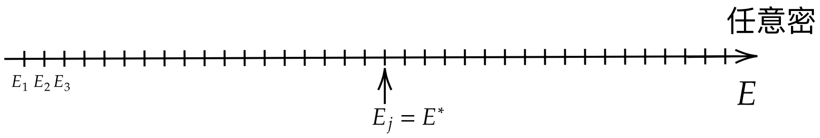
微正则系综 (E, N, V)　　　正则系综 (T, N, V)

我们把能量做一个离散化处理：

[6] 即只有一个量子态的能级

[7] 这是一种将简并度不为1的能级转换为简并度为1的能级的技术

[8] 注意到$\int d\varepsilon \delta(\varepsilon-\varepsilon_j)$=1。对于第二个等号，从右往左是显然的。



令P_i表示能量为E_i的一个微观状态的概率。在微正则系综中，有:

$$P_i^{[mc]} = \begin{cases} \dfrac{1}{\Omega_j} & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$$

其中Ω_j表示第j个能级上的简并度。在正则系综中，有:

$$P_i^{[c]} = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i \left[\Omega_i e^{-\beta E_i}\right]}$$

由于微正则系综与正则系综的等价性，推出$\Sigma_{i\neq j}\Omega_i P_i^{[c]} << \Omega_j p_j^{[c]}$，又根据归一化条件: $\Sigma_i \Omega_i P_i^{[c]} = 1$，推出$p_j^{[c]} \approx \frac{1}{\Omega_j}$. 在正则系综中计算[9]$\overline{\log p^{[c]}}$:

$$\overline{\log p^{[c]}} \equiv \sum_i \Omega_i P_i^{[c]} \ln P_i^{[c]} = \ln P_j^{[c]} = -\ln \Omega_j = -\frac{1}{k_B} S$$

整理得:

$$\boxed{S \equiv -k_B \sum_r P_r \log P_r}$$

其中根据(1),$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{z}$.

2.3. 正则系综的特性函数：自由能

首先计算内能：$U = \overline{E} = \frac{\Sigma_r e^{-\beta E_r} E_r}{\Sigma_r e^{-\beta E_r}} = -\frac{\partial}{\partial \beta}\ln z$. 然而热力学告诉我们$U(T,V,N)$ 不是特性函数，自由能$F(T,V,N)$才是。

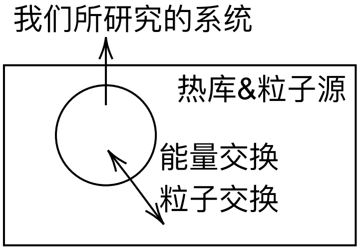
$$\begin{aligned} F(T,V,N) &= U - TS = \overline{E} - T[-k_B \Sigma_r P_r \ln P_r] \\ &= \overline{E} + k_B T \frac{1}{z} \Sigma_r e^{-\beta E_r}\left[\ln e^{-\beta E_r} - \ln z\right] = \overline{E} - (k_B T \beta \overline{E}) - k_B T \ln z \\ &= -k_B T \ln z \end{aligned}$$

$$\boxed{F(T,V,N) = -k_B T \log Z = -\frac{1}{\beta}\log z}$$

3. 巨正则系综

[9] 最后一个等号用到了微正则系统的熵，正则系综与微正则系综的等价性保证了等号成立。

$VT\mu$，巨正则系综通常是蒙特卡罗模拟的对象和手段。此时、系统能量(E_1)、压强(P_1)和粒子数(N_1)会在某一平均值附近有一个起伏。体系是一个开放系统，与大热库(E)大粒子源(N)接触[10]，有能量交换，达到热平衡，温度相等；有粒子交换，达到化学平衡，化学势相等。源足够大，温度和化学势确定。特征函数是巨势函数$\Psi(\mu, V, T)$.



对于我们研究的系统，出现一个粒子数为N_1，能量为E_1的微观状态的概率有：

$$P \propto \Omega(N - N_1, E - E_1)$$

对$\ln\Omega(N - N_1, E - E_1)$泰勒展开：

$$\ln\Omega(N - N_1, E - E_1) = \ln\Omega(N, E) - \frac{\partial \ln\Omega}{\partial E} E_1 - \frac{\partial \ln\Omega}{\partial N} N_1$$

已知$S = k_B \ln\Omega$, 根据热力学关系可知$\dfrac{1}{k_B T} = \dfrac{\partial \ln\Omega}{\partial E}, \dfrac{\mu}{k_B T} = -\dfrac{\partial \ln\Omega}{\partial N}$.因此有

$P \propto e^{-\frac{1}{k_B T}(E - \mu N)}$. 根据归一化假设，有：$P_r = \dfrac{e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}}{z}$,其中$z$是配分函数：

$z = \sum_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}$, 且有$z(\beta, \mu, V,$ 其他广义坐标$)$.

3.1. 巨正则系综的熵：冯诺依曼熵

与正则系综熵的推导类似，利用巨正则系综与微正则系综的等价性，

$\Omega|_{\overline{E},\overline{N}} \times P_r|_{\overline{E},\overline{N}} \longrightarrow 1.$

推出：

$$\boxed{S = -k_B \sum_r P_r \log P_r}$$

由此可见，这种熵的表示是普适性的。

3.2. 巨正则系综的特性函数：巨势函数

令 $\alpha \equiv -\beta\mu$，计算巨势函数：

$$\begin{aligned}\Psi(T, \mu, V, \dots) &= U - Ts - \mu\overline{N} = \overline{E} - \mu\overline{N} - T(-k_B)\sum_r P_r \log P_r \\ &= \overline{E} - \mu\overline{N} + k_B T \frac{1}{z} \Sigma_r e^{-\beta E_r - \alpha N} \times [-\beta E_r - \alpha N - \ln z]\end{aligned}$$

[10] $E_1 \ll E, N_1 \ll N.$

$$= -k_B T \frac{1}{z} \Sigma_r e^{-\beta E_r - \alpha N} \ln z = -k_B T \ln z = -\frac{1}{\beta} \ln z$$

由$\mathrm{d}\Psi = -s\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V - N\mathrm{d}\mu$，有:

$$S = -\left.\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right|_{\mu, V, \dots}$$

$$\overline{N} = -\left.\frac{\partial \Psi}{\partial \mu}\right|_{\beta, V, \dots}$$

$$P = -\left.\frac{\partial \Psi}{\partial V}\right|_{\beta, \mu} \dots$$

4. 系综统计小结

4.1. 三个系综的等价性

三个系综是等价的，区别在于热力学量的涨落。

i）微正则系综

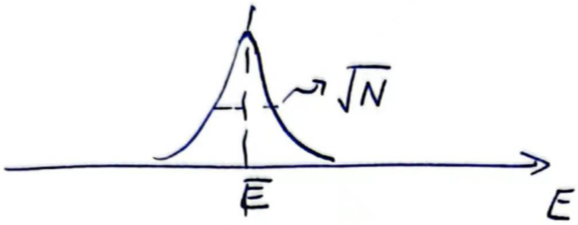
无涨落：$\overline{E^2} = \overline{E}^2, \overline{N^2} = \overline{N}^2.$

ii）正则系综

$$\begin{aligned}
\overline{E^2} &= \sum_r P_r E_r^2 = \frac{1}{z} \sum_r e^{-\beta E_r} E_r^2 \\
&= \frac{1}{z} \sum_r \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} e^{-\beta E_r} = \frac{1}{z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} z \\
&= \frac{1}{z} \frac{\partial}{\partial \beta} \left[z \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z \right] \\
&= \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln z \right)^2 + \frac{\partial^2}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial} \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln z \right) \\
&= E^2 - \frac{\partial}{\partial \beta} \overline{E}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\overline{(E - \overline{E})^2} &= \overline{E^2} - \overline{E}^2 = -\frac{\partial}{\partial \beta} \overline{E} = -\frac{\partial T}{\partial \beta} \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} \\
&= k_B T^2 \left.\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}\right|_{V, N} = k_B T^2 C_V
\end{aligned}$$

推出$\overline{(E - E)^2} \sim N$:



则$\dfrac{\sqrt{\overline{(E-\bar{E})^2}}}{\bar{E}}$在热力学极限[11]下趋于0.

iii）巨正则系综

相似地，有

$$\overline{(E-E)^2} = k_B T^2 C_V \sim N$$

$$\overline{N^2} = \sum_r P_r N_r^2 = \frac{1}{z}\sum_r \frac{\partial^2}{\partial\alpha^2} e^{-\beta E_r - \alpha N}$$

$$\overline{N^2} = \left(\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln Z\right)^2 + \frac{\partial}{\partial\alpha}\left(\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln Z\right)$$

$$= \overline{N}^2 - \frac{\partial}{\partial\alpha}\overline{N}$$

$$\overline{\Delta N^2} = -\frac{\partial}{\partial\alpha}\overline{N} = \frac{1}{\mu}\frac{\partial}{\partial\beta}\overline{N} + \frac{1}{\beta}\frac{\partial\overline{N}}{\partial\mu}$$

$$= -\frac{1}{\mu}\left(k_B T^2\right)\left(\frac{\partial\overline{N}}{\partial T}\right) + k_B T\frac{\partial\overline{N}}{\partial\mu} \sim \overline{N}$$

4.2. 总结

微正则系综	正则系综	巨正则系综
$P_r = \begin{cases} \dfrac{1}{\Omega}, & E_r = E \\ 0, & E_r \neq E \end{cases}$	$p_r = \dfrac{e^{-pE_r}}{z}$	$P_r = \dfrac{e^{-\beta E_r - \alpha N})}{z}$
(N, E)固定	(N, β)固定	(β, μ)固定

[11] 指N趋向于∞，$\dfrac{N}{V}$不变。