

软物质物理学名著选译

表面、界面和膜的统计热力学

**STATISTICAL THERMODYNAMICS OF SURFACES,
INTERFACES, AND MEMBRANES**

Samuel A. Safran 著 张海燕 译

 高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

软物质物理学名著选译

表面、界面和膜的统计热力学

Biaomian、Jiemian he Mo de Tongji Relixue

Samuel A. Safran 著 张海燕 译



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

图字:01-2011-2122 号

STATISTICAL THERMODYNAMICS OF SURFACES, INTERFACES, AND MEMBRANES (FRONTIERS IN PHYSICS) by Samuel A. Safran

Copyright © 2003 by Westview Press, A Member of the Perseus Books Group

Simplified Chinese translation copyright © 2012 by Higher Education Press

Published by arrangement with Westview Press, A Member of Perseus Books Group
through Bardon-Chinese Media Agency

博達著作權代理有限公司

ALL RIGHTS RESERVED

图书在版编目(CIP)数据

表面、界面和膜的统计热力学 / (以色列) 赛峰
(Safran, S. A.) 著; 张海燕译. --北京: 高等教育出版社, 2012.3

书名原文: Statistical Thermodynamics of Surfaces,
Interfaces, and Membranes
ISBN 978-7-04-034347-2

I. ①表… II. ①赛…②张… III. ①统计热力学
IV. ①O414.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 011925 号

策划编辑 王超

责任编辑 王超

封面设计 张志

版式设计 余杨

插图绘制 尹莉

责任校对 窦丽娜

责任印制 朱学忠

出版发行 高等教育出版社
社址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
印刷 河北鹏盛贤印刷有限公司
开本 787mm×1092mm 1/16
印张 13.75
字数 240千字
购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
版次 2012年3月第1版
印次 2012年3月第1次印刷
定价 59.00元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换

版权所有 侵权必究

物料号 34347-00

序言

关于表面和界面的结构、相行为,以及动力学的研究是引人入胜的,因为二维界面“存在”并能扩展至三维世界,表现出在三维体材料中所观察不到的现象。从实用的观点来看,特制材料的工艺要求我们理解复杂的多分量体系及其内部存在的界面之行为。在新材料发展中很重要的复杂流体和固体不能用试错法来设计,因为其成分及参数都很多。既然有时可以按照微观混合物来分析这些材料,故把它们视为分散体系,并聚焦于其内部存在的界面性质是有益的。这能够大大简化我们对体系的理解与研究,因为不需研究复杂的三维混合物行为,而可以把问题约简为二维界面(系综)的研究。当然,只有在界面尺度远大于单分子单元尺度时,才可以应用此简化;否则最好还是把体系描述成一个体的、三维分子混合物。

此方法是支持本卷《表面、界面和膜的统计热力学讲义》的理论描述的基础。由于此讲义聚焦于这些体系的大尺度性质,故可作为胶体科学的传统教科书中关于表面、界面和膜的结构与热力学的许多出色处理方法的补充,以及描述尺度大于分子尺寸的体系性质的概念与理论工具。此描述为一组教学笔记(包括正文、参考文献及图片所附带的非正式内容),而关于材料与实验的更多细节,读者可查阅更传统的教科书与专著(见第1章末的参考文献)。此书写给对构成这些体系宏观热力学性质基础的统计力学感兴趣的物理学家、物理化学家、化学工程师以及材料科学家。阅读本书者最好学过研究生程度的统计力学课程,但我们在第1章中会给出一些统计力学的简要复习,以及关于表面的微分几何与流体力学标记法形式的介绍性材料;一旦掌握了此介绍性材料,后面所有的推演几乎都是自相容的。根据经验,我发现一个学期的研究生程度课程可以覆盖本书中所讨论的大部分,但并非全部课题。本书还收录了一些现成的例子,而在每章末可以找到进一步的问题。

本书所用的方法是:首先给出这些问题的传统处理方法,然后研究体系的热涨落是如何影响此简单描述的。本书从头至尾都以此宗旨来处理胶体与界面科学领域里所研究体系的丰富多样性。重点通常在于流体-流体或流体-蒸气界面,因为这些体系服从简单的连续描述,而固体-蒸气界面则放在粗糙化与润湿的背景中讨论。我们从第2章中单个孤立界面的性质开始,其中把表面/界面张力与相分离分量的成分分布联系起来。在第3章中考察涨落,

那里我们讨论表面的毛细波动, 及其对粗糙化相变的影响。界面不是孤立存在的, 故在第 4 章中考察三相接触的效应, 其中讨论了润湿, 并探讨了接触线的涨落。很多兼具实际与科学意义的体系都是许多界面构成的系综, 界面的行为受到它们之间相互作用的影响。第 5 章描述了刚性界面之间的相互作用。在关于范德瓦尔斯作用、静电作用与溶质诱导的相互作用 (有时称为排空相互作用) 的讨论中, 给出了直接效应与涨落诱导的效应。第 6 章中讨论了柔性界面 (液体膜) 的性质与相互作用, 重点在于涨落及弯曲能所产生的影响。第 5 章和第 6 章处理的是小数目界面或表面之间的相互作用, 第 7 章和第 8 章则讨论了许多界面构成的系综的热力学性质。第 7 章处理了胶体悬浮液; 胶体粒子之间的主要相互作用是经由其表面发生的。在表面 (以及胶体粒子) 结构确定的意义下问题可以简化, 此时感兴趣的是系综的合作行为。第 8 章考察了自组装体系; 单个界面的性质并不像它们在类固体的胶体粒子中那样确定, 而是随着热力学条件变化而改变。

虽然本书主要聚焦于胶体和界面科学中的重要体系, 但一个更普遍的目标却是给读者介绍几种统计力学在材料中应用的有用理论方法。因此, 在第 2 章中介绍了寻找适合一个给定体系的最佳“平均场”理论的普遍变分方法。第 3 章中讨论了把此方法推广到涨落占优的体系以及粗糙化相变。第 5 章是关于表面相互作用的, 介绍了应力张量及其与被介质分开的表面间相互作用之关系的普遍讨论。这一观念同样用于第 6 章中, 把材料的弯曲弹性模量与其内部应力分布相联系, 而这种分布可以由微观模型计算出来。本书没有论述重正化群理论, 因为它的读者群通常比我们的目标读者群要小很多。幸运的是, 这里讨论的许多有趣物理性质可以通过聚焦于自由能和高斯型涨落的理论来理解; 对于这些较简单的处理方法失效的情形, 我们给出了很多参考文献。出于类似的原因, 本书主要聚焦于在相对简单体系中界面的平衡态性质。尽管书中给出了润湿与毛细不稳定性的动力学, 但关于动态不稳定界面的许多丰富而多变的行为超出了本书范围。本书没有论述与液晶材料中界面相关的有趣并在技术上重要的问题; 在各章末的一些问题和在关于胶体稳定性的一章中讨论了界面处的聚合物。大体上, 我们对课题的选择以及描述的程度受到本卷应达到覆盖各学科的更广读者群之意图的影响。因此, 希望本书所涵盖的深度和广度将把凝聚态物理学家引入胶体科学, 并为那些可能已经熟悉这些基本现象的物理化学家或材料科学家提供一个更现代的理论观点。

我想感谢以下这些阅读过并与我讨论过此讲义的同事和学生 S. Alexander, D. Andelman, R. Bar Ziv, X. Chatellier, N. Dan, E. Frishman, W. Helfrich, J. F. Joanny, J. Klein, T. Lubensky, R. Menes, P. Pieruschka, P. Pincus, U. Steiner, Z. G. Wang, A. Weinstein 以及 T. Witten, 他们的评论对我特别有益。我还要

感谢 M. Cymbalista 帮助打字和排版, 以及 Aspen 物理中心的热情好客。我曾将此讲义用在 Weizmann 研究所研究生的课程上并最终正式成文, 在此过程中, 通过与 Exxon Research and Engineering 的前同事们进行的富有启发性的相互交流, 我对界面与膜的物理性质有了更深入的理解。最后, 我要感谢 Marilyn 以及我们的孩子们, 他们在本书写作过程中表现出了耐心与理解, 也感谢这些年来我父母与岳父母的鼓励。

Rehovot, 以色列

1994 年春

在编辑本书平装版的过程中, 我修正了文字以及方程中的印刷错误, 为了清楚起见, 还在文字方面加入了些小小的改动。我很感谢 S.Komura 教授, 他为了准备本书的日文译本, 对原版本进行了仔细地阅读, 也感谢他提出的一些建议。

Rehovot, 以色列

2002 年春

目录

序言

第 1 章 混合物与界面	1
1.1 引言	1
1.2 复杂材料和界面	1
1.3 经典统计力学复习	5
1.4 二分量混合体系中的相分离	15
1.5 表面的微分几何	22
1.6 对流体力学的复习	31
1.7 问题	36
1.8 参考文献	38
第 2 章 界面张力	41
2.1 引言	41
2.2 表面和界面的自由能	41
2.3 表面/界面张力理论	43
2.4 表面活性物	52
2.5 问题	53
2.6 参考文献	55
第 3 章 界面的涨落	56
3.1 引言	56
3.2 涨落界面的自由能	56
3.3 界面的热涨落	58
3.4 界面的毛细不稳定性	63
3.5 固体表面的粗糙化相变	65
3.6 问题	69
3.7 参考文献	71

第 4 章 界面的润湿	72
4.1 引言	72
4.2 平衡: 宏观描述	72
4.3 长程相互作用: 宏观理论	77
4.4 接触线的涨落	79
4.5 平衡态: 微观描述	82
4.6 润湿动力学	89
4.7 问题	93
4.8 参考文献	94
第 5 章 刚性界面的相互作用	96
5.1 引言	96
5.2 分子相互作用	96
5.3 范德瓦尔斯相互作用能量	98
5.4 范德瓦尔斯力的连续理论	104
5.5 静电相互作用	111
5.6 溶质诱导的相互作用	121
5.7 问题	125
5.8 参考文献	128
第 6 章 柔性界面	129
6.1 引言	129
6.2 液体膜与表面活性剂	129
6.3 液体膜的曲率弹性	131
6.4 曲率模量	139
6.5 液体膜的涨落	145
6.6 液体膜的相互作用	147
6.7 问题	150
6.8 参考文献	152
第 7 章 胶体悬浮体系	154
7.1 引言	154
7.2 胶体悬浮体系	154
7.3 相互作用颗粒的悬浮体系	157
7.4 胶体相互作用: DLVO 理论	161
7.5 长程静电相互作用	162

7.6 空间相互作用: 聚合物吸附	165
7.7 胶体聚集体的结构	167
7.8 问题	169
7.9 参考文献	170
第 8 章 自组装界面	172
8.1 引言	172
8.2 胶团	172
8.3 囊泡	177
8.4 微乳液	179
8.5 海绵状和双连续相	183
8.6 问题	188
8.7 参考文献	189
索引	192

第 1 章

混合物与界面

1.1 引言

在本章中, 我们首先介绍复杂材料和界面在技术和科学方面的重要性, 从而激发起读者对界面和表面性质的研究兴趣. 然后复习一些在后面对于界面和膜的统计热力学讨论中将用到的物理和数学方法. 有关这些内容更充分地讨论可以在参考文献及本章各部分中找到. 我们首先复习经典统计力学^[1-4], 包括对围绕平衡的涨落的描述, 以及关于二分量混合体系的描述. 接着给出对于界面的数学描述^[5] (仅用到矢量微积分), 并表述了计算具有任意形状界面的面积和曲率的方法. 最后, 我们以一个关于流体力学的简略综述^[6] 来结束本章.

1.2 复杂材料和界面

复杂材料指复合固体或流体悬浮液, 其中各类分子组成 (与原子或单分子的尺度相比) 具有较大空间尺度 (几十 $\text{\AA}$ 到几 μm) 的结构. 这些材料^[7-8] 包括^[9-10] 固体胶体悬浮液 (见图 1.1), 高分子聚合物^[11-12] 以及诸如胶团, 囊泡, 及微乳液之类的自组装两亲物^[13-15], 它们不仅在技术应用方面很重要, 而且作为生物体系的通用模型也很重要. 牛奶、血液、涂料、肥皂和清洁剂是我们所熟悉的例子, 分别用到了复杂材料的分散、封装以及净化的性质. 如果说对于简单流体或固体这样的单分量系统的研究聚焦于体行为的话, 那么, 为了认真考虑复杂流体的多分量特性^[16], 我们就需要认识与理解材料之间的界面. 于是分散体系所特有的性质常常可以由界面行为决定. 这就使得我们在对体系进行研究和理解时可以作相当大的简化, 因为我们不需要分析一个复杂的三维混合物的行为, 而是可以把问题约简为对二维界面的研究. 当然, 只有在界面的尺度远大于单分子单元时才能用这样的简化, 其他情况下最好还是把

系统描述成一种体的、三维的分子混合物。

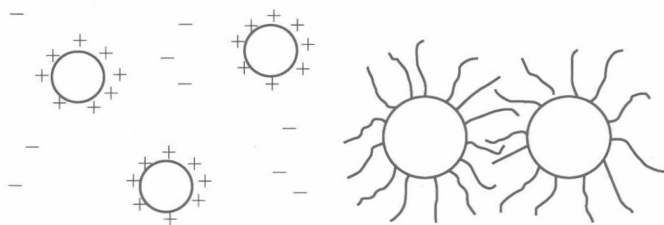


图 1.1 胶体颗粒在溶液中, 由于表面电荷而产生的静电排斥作用 (左边) 或植入长链聚合物分子的空间排斥作用 (右边), 而形成稳定的悬浮液。

这种体系最简单的例子就是处于一个半无限大的体系统和真空 (或者此系统自己的稀薄汽相) 之间的界面; 这种界面通常被称为表面。而当这块半无限大的材料与另一个凝聚相共存时, 把两者分开的表面则被称为界面。此外, 组成界面的材料也可以与其两边的系统都不同。典型例子包括由两亲 (皂类) 分子组成的表面涂层和膜 (见图 1.2), 它们可以在水和油两个体区域之间延展开来。有关单个表面或界面的问题蕴含了非常有趣而又丰富的物理含义, 因为其二维特性大大增强了热涨落在界面统计热力学中所起的作用^[17]。另外, 对单个界面的理解在很多应用中都很重要, 例如催化作用 (即在表面或界面上发生的化学反应), 涂层 (例如, 往金属表面上涂薄薄一分子层的半导体或绝缘层), 以及摩擦和损耗 (此情况下两表面或界面之间的力很重要)。

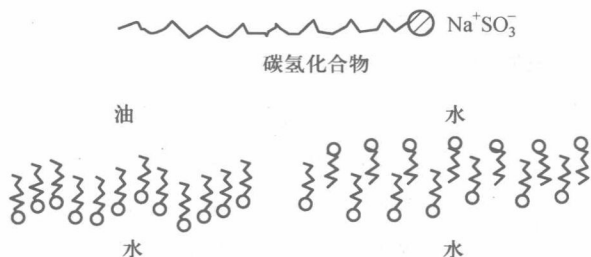


图 1.2 表面活性剂分子包含一个极性头部团和一个碳氢化合物链两部分。薄膜可以由两亲分子单层组成, 把水和油分开; 也可以由两亲分子双层构成, 把两块水域分开。

为了研究单个表面或界面蕴含的物理含义, 我们从描述界面形状的特征开始。人们提出的各类问题包括: 界面通常位于何处? 产生一个界面需多大的自由能? 界面是否处于热平衡, 从而可以对温度变化或体系其他参数的变化做出反应, 并因此改变其结构或成分? 或者, 一个界面是否被抑制在某个确定的结构或成分处? 对处于热平衡的体系, 热涨落是会使其表面变得粗糙呢? 还

是使得界面从分子层面上来说变得平滑? 如果要描述表面涂层的效果, 分子尺度上的粗糙度这一概念同样重要. 这些涂层的结构与它们的功能紧密相关, 并提供给我们有关二维物理和化学方面的有趣例子. 当这些涂层的厚度达到准宏观 (即许多单层) 尺度时我们就可以谈论表面或界面的可湿性 (见图 1.3). 举例来说, 对于液体润湿固体衬底的情形, 几个重要的问题是: 液体是在固体上延展开 (完全润湿) 还是 “形成液珠”? 小液滴延展开的时候呈现什么形状? 这些润湿层的稳定性如何?

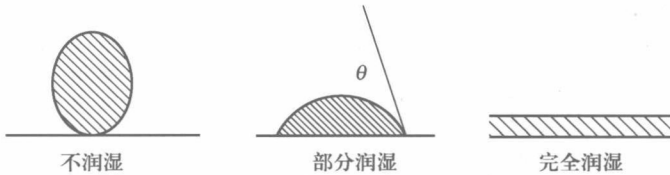


图 1.3 由液体层置于固体衬底之上形成的汽-液-固界面的不同构型, 分别表示不润湿、部分润湿以及完全润湿.

当然, 在许多应用中, 单个 “干净” 界面的行为不足以描述体系的特性. 在诸如提高石油回收技术 (这种情况下水和油在岩石小裂缝中的行为很重要)、墨水和颜料、洗涤剂以及化妆品这些应用中都用到胶体悬浮液 (例如, 大小尺寸从 $10 \text{ \AA}$ 到 $10000 \text{ \AA}$ ($1 \mu\text{m}$) 的固体颗粒或液体微滴在液体中形成的悬浮体系). 对于这些体系的结构、动力学和流变学 (流动性质) 的认识^[9-10] 都归结到两个 (或多个) 界面之间的相互作用, 因为胶体 “颗粒” 主要是通过其表面进行相互作用的. 与粒子间的距离相比较, 这些接触通常是短程的; 然而在带电体系中, 静电相互作用则是相当长程的, 从而使体系表现出一些反常的特性. 另一方面, 这些表面占优的相互作用有时又可能是相对弱的, 因此为了预测体系的结构、相行为或流变学就必须把热能 (会引起颗粒的布朗运动) 也考虑进去. 一些有意义的特殊问题包括: 表面之间有哪些重要的相互作用^[18]? 由于强吸引作用会驱使颗粒表面粘在一起, 从而导致胶体悬浮液不稳定, 那么, 给体系加入某些可吸附类物质, 比如植入聚合物, 会不会有助于把相互作用从吸引变成排斥, 从而使悬浮液稳定下来? 在静止和运动两种情况下, 这些表面之间的相互作用如何? 胶体悬浮液的相行为与表面处理的函数关系是怎样的?

最后, 有一类更丰富的现象和应用与自组装胶体的行为有关, 如图 1.4 所示. 在这些通常由 (皂类) 分子散布于溶液所形成的系统中^[13-15], 胶体 “颗粒” 不是刚性的; 影响其尺寸和形状的力之大小与颗粒之间的相互作用可比拟, 从而可以通过改变温度、溶剂或表面活性剂的分子化学来进行 “微调”. 表面活性剂分子由两部分组成, 其一是易存在于高介电常量的介质 (如水) 中的极性

部分, 另一个是相对不溶于水的碳氢化合物部分. 因此, 这些分子倾向于以确定的取向在空气-水界面或者油-水界面处聚集: 极性部分在水中, 而碳氢化合物部分在油中. 这样聚集而形成的结构会表现出各种各样不同的形状和特性, 从胶团的有序阵列 (例如, 表面活性剂分子形成的球状聚集体, 其极性部分位于球的表面, 可溶于水) 一直变化到无序、双连续的微乳液 (见图 1.5) (水和油组成的悬浮液, 其中表面活性剂单层处于水域和油域之间的界面上).

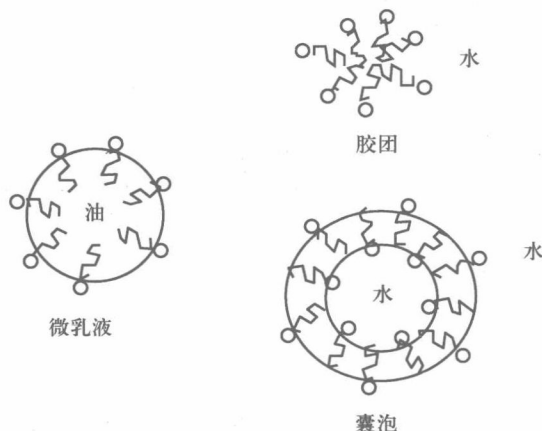


图 1.4 两亲分子自组装成胶团、囊泡和微乳液

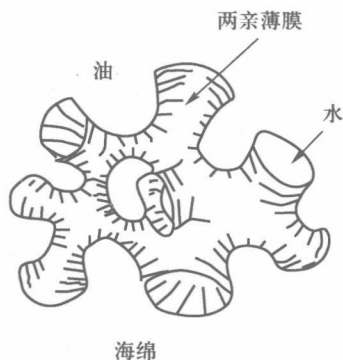


图 1.5 表示双连续微乳液的一种海绵状结构, 由分开油域和水域的表面活性剂单层组成

除了短链 (≤ 20 个碳氢化合物团) 的表面活性剂之外, 长链的聚合物有时也可以表现出类似于表面活性剂的行为. 这样的例子^[19] 包括一端系着极性团的聚合物, 以及由两种或多种不相容聚合物以化学键相连接的嵌段共聚物 (见图 1.6). 表面活性剂和嵌段共聚物都可以作为描述像细胞壁、膜以及肺的

衬里材料这些生物结构的重要模型系统. 另外, 对于自组装胶体所形成的微结构的了解也有助于为制药工业设计出巧妙的微胶囊^[20]. 与这些系统相关的重要概念性问题包括: 自组装聚集体的形状和尺寸分布, 其相行为与温度和溶剂特性的函数关系, 及其动力学和流变学性质.

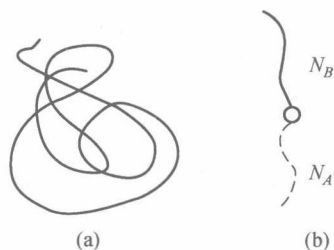


图 1.6 (a) 在良溶剂中的长链聚合物分子; 其链式构型与无规行走相似.
(b) 嵌段共聚物分子; 其中 N_A 和 N_B 分别代表以化学键
(用空心圆圈表示) 相连接的两段嵌段的分子量.

本书各章节将给出一些理论讨论, 内容包括单个表面和界面的结构及热力学性质, 在胶体科学中非常重要的相互作用刚性界面, 以及由表面活性剂和聚合物构成的自组装界面的知识. 在对复杂流体物理性质的这些研究中, 重点是体系在“介观”长度尺度上 (从几十到几千 $\text{\AA}$) 的行为, 我们将谈到热涨落、关联、随机性和长程相互作用对体系性质的影响. 在我们对界面和胶体的讨论中将反复提到一个方法, 即先研究平均构型 (平均场), 然后探讨围绕这些平均结构的涨落所产生的效果. 为了简单起见而又不失普遍性, 我们将聚焦于液-液、液-固和液-气界面的讨论. 尽管本书给出了关于界面和膜的结构与相行为的理论概述, 其引出的问题却与实验研究密切相关, 这些研究应用中子散射、光散射和 X 射线散射, 电子显微术, 或实空间核反应分析技术, 以测量界面和膜这类材料的结构、相行为和动力学.

1.3 经典统计力学复习

本节中, 我们对多粒子体系的经典平衡态统计力学作一概述, 这些粒子由它们的位置矢量 $\mathbf{q}$ 和动量 $\mathbf{p}$ 描述. 首先复习熵的定义, 给出玻尔兹曼分布的推导, 并讨论围绕体系最概然状态的涨落效应. 然后举出一些现成的例子来说明近理想气体的热力学以及涨落的高斯型概率分布.

1.3.1 概率分布和熵

在经典的多粒子系统中, 以 i 标记的任一粒子由其动量 $\mathbf{p}_i$ 和位置矢量 $\mathbf{q}_i$ 描述, 对此体系作统计描述最关键的要素是概率分布函数 $P(\{\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i\})$. 此

分布是所有粒子动量和位置的函数,并进行了归一化——即,在所有可能的动量和位置状态找到一个粒子的概率总和为 1:

$$\int d\mathbf{p}_i \int d\mathbf{q}_i P(\{\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i\}) = 1, \quad (1.1)$$

这里积分区域遍及体系的整个相空间. $P(\{\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i\})$ 的重要性在于,一旦此量已知,我们就可以计算出体系的任一可观察性质的系综平均值,记作 $\langle \dots \rangle$. 因此,假如 A 是粒子动量和位置的某个函数,则

$$\langle A \rangle = \prod_i \int d\mathbf{p}_i \int d\mathbf{q}_i A(\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i) P(\{\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i\}), \quad (1.2)$$

而熵 S 定义为 $P(\{\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i\})$ 的对数平均值的负数,用来度量体系所有可以取的微观态数目:

$$S = - \prod_i \int P(\{\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i\}) \log[P(\{\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i\})] d\mathbf{p}_i d\mathbf{q}_i. \quad (1.3)$$

无论处于怎样的约束条件下,体系在热平衡时所对应的最概然分布就是使得熵取极大值的分布. 这些结果可以很容易地推广到另一些并非必须以位置和动量为自由度的体系——比如二态体系. 为简单起见,接下来的讨论,我们考虑自由度取为位置和动量的情形. 同样为简单起见,我们去掉下标 i , 而考虑用矢量 $\mathbf{p}$ 和 $\mathbf{q}$ 来标记所有粒子的位置和动量: 例如, $\mathbf{p} = (p_{x,1}, p_{y,1}, p_{z,1}, p_{x,2}, p_{y,2}, p_{z,2}, \dots)$, 其中 $1, 2, \dots$ 是各个粒子的记号.

1.3.2 吉布斯分布

如果一个体系与一个热库处于平衡,那么通过与热库之间的相互作用,体系具有确定的温度. 如果把体系和热库放在一起考虑,总能量是守恒的. 因此,在体系加热库的总能量守恒这个约束条件下,平衡态概率分布应该使得体系的熵极大化. 为此,我们考虑亥姆霍兹自由能 F , 其定义为 $F = U - TS$, 这里温度 T 是常量. 我们通常采用玻尔兹曼常量 k_B 为 1 的单位制. 平均内能记作 U ; 由体系哈密顿量的系综平均给出: $U = \langle H \rangle$, 其中 $H(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ 是体系的哈密顿量 (即能量作为所有粒子坐标和动量的函数),

$$U = \langle H \rangle = \frac{\int d\mathbf{p} d\mathbf{q} H P(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\int d\mathbf{p} d\mathbf{q} P(\mathbf{p}, \mathbf{q})}, \quad (1.4)$$

S 为体系的熵,由 (1.3) 式给出. 为了确定体系的最概然分布,我们注意到 S 和 U 以及 F 都是概率分布函数的泛函. 于是,我们可以通过求体系和热库的熵

相对于函数 $P(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ 的极大值, 来确定这个分布函数, 其应该满足的限制条件为 (i) 体系加热库的总能量固定以及 (ii) 概率分布归一化 ((1.1) 式). 我们想象热库比体系大得多, 所以不受体系的影响. 另外, 我们同样忽略体系能量的涨落, 并且把总能量固定这一约束条件用体系的平均能量 U 保持不变来代替. 写出关系式 $-F/T = S - (1/T)U$, 可以看到对熵取极大值等价于对自由能 F 取极小值 (因为联系 F 和 S 的公式里有一负号), 其中 $1/T$ 是考虑了能量守恒这一条件而出现的拉格朗日乘子. 利用式 (1.3, 1.4), 可以证明 $\delta F/\delta P = 0$ 意味着概率分布满足玻尔兹曼关系式:

$$P(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \sim e^{-H(\mathbf{p}, \mathbf{q})/T}, \quad (1.5)$$

这里 H 为体系的哈密顿量. 比例常数可以通过归一化条件 (1.1) 式求得.

1.3.3 配分函数

对于三维空间中的一个单粒子系统, 配分函数 Z 定义为

$$Z = \int \frac{d\mathbf{p} d\mathbf{q}}{(2\pi\hbar)^3} e^{-H/T}, \quad (1.6)$$

其中 $(2\pi\hbar)^3$ 是考虑了^[1] 量子力学不确定性原理之后的 Z 的正规化因子; 这样得到的 Z 是无量纲的. 由于所有的物理可观察量都涉及对概率分布函数的平均, 当我们使用归一化分布函数进行计算时, 这个因子可以消掉; 因此在非常大的体系中, 任意可观察量在热力学极限下的表达式中都不会出现这个因子. 为了把这个因子考虑进去, 我们定义相空间为:

$$d\Lambda = \frac{d\mathbf{p} d\mathbf{q}}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (1.7)$$

对于一个包含 N 个全同粒子的体系^[2], 我们明确写出其配分函数为

$$Z = \frac{1}{N!} \int d\Lambda e^{-H[\mathbf{p}, \mathbf{q}]/T}. \quad (1.8)$$

由于这些粒子的全同性^[2] 上式中出现了因子 $1/N!$, 而对 $\mathbf{p}$ 和 $\mathbf{q}$ 的积分则取遍所有粒子的坐标:

$$d\Lambda = \prod_{i=1}^N \frac{d\mathbf{p}_i d\mathbf{q}_i}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (1.9)$$

从上述定义以及 (1.3, 1.4) 式出发, 可以证明^[2] 自由能为

$$F = -T \log Z. \quad (1.10)$$

类似地, 还可以证明熵的表达式为

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad (1.11)$$

而内能为

$$U = \frac{\partial(F/T)}{\partial(1/T)}. \quad (1.12)$$

以上这些表达式都假设体系中粒子总数是固定不变的. 如果一个系统包含的粒子数在热力学意义上可以看作非常大的话 ($N \rightarrow \infty$, 故粒子数的涨落可以忽略), 我们也能在平均粒子数固定的约束条件下求自由能极小值. 因此, 考虑由下式给出的巨热力学势 G ,

$$G = F - \mu \bar{N}, \quad (1.13)$$

其中 μ 是化学势——使体系平均粒子数 $\bar{N}$ 保持不变的拉格朗日乘子, $\bar{N}$ 由下式给出:

$$\bar{N} = \sum_{M=1}^{\infty} \int M P_M(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\Lambda, \quad (1.14)$$

这里求和是对体系可能取的所有粒子数进行的, 而 P_M 表示一个含 M 个粒子体系的概率分布函数:

$$P_M(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \sim \frac{1}{M!} e^{-H_M(\mathbf{p}, \mathbf{q})/T + \mu M/T}, \quad (1.15)$$

其中的拉格朗日乘子能够保证平均粒子数等于 $\bar{N}$ 的要求. 修正后的配分函数 $Z_{\bar{N}}$ 为

$$Z_{\bar{N}} = \sum_{M=1}^{\infty} \frac{1}{M!} \int e^{-H_M(\mathbf{p}, \mathbf{q})/T + \mu M/T} d\Lambda. \quad (1.16)$$

通过对 $(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ 积分并对全部 M 求和可以计算出物理量的平均值. 化学势可以通过要求满足 (1.14) 式来确定, 也可写成

$$\bar{N} = \frac{T}{Z_{\bar{N}}} \frac{\partial Z_{\bar{N}}}{\partial \mu} = - \frac{\partial G}{\partial \mu}. \quad (1.17)$$

注意到对于经典体系, 动量 $\mathbf{p}$ 和位置 $\mathbf{q}$ 的自由度是退耦的. 所以, 我们可以把动量部分积分掉, 而得到仅仅依赖于 $\mathbf{q}$ 的有效配分函数. 于是为了确定体系的平衡行为我们仅需考虑位置自由度. 从下面的例子中可以清楚地看到这一点, 在开始时我们同时考虑了动量和位置, 但对动量积分后的结果只是在自由能中加上一个常数项. 因此在本书多数章节中 (主要见第 3 章和第 4 章), 我们将不考虑体系的动能.

1.3.4 例子: 近理想气体

考虑一个近理想气体系统, 气体非常稀薄, 因此其自由能可以展开成密度 n 的幂级数. 如果粒子间以势 $U(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ 相互作用, 请推导出自由能取至 n 二