统计力学基础

易中 著

冶金工业出版社

统计力学基础

易 中 著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2008

内容提要

统计力学是物理学的重要组成部分，研究物质的宏观性质与其微观结构的关系。本书从玻耳兹曼分布、系综理论、量子统计、相变、临界现象、涨落、非平衡态统计七个方面介绍了统计力学的基础知识。

本书可供暖通、机械、化工、气象、计算机、社会学和建筑物理等专业人员使用。

图书在版编目(CIP)数据

统计力学基础/易中著. —北京：冶金工业出版社，2008.7

ISBN 978-7-5024-4345-0

Ⅰ. 统… Ⅱ. 易… Ⅲ. 统计力学 Ⅳ. 0414.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第149322号

出 版 人 曹胜利
地　　址 北京北河沿大街嵩祝院北巷39号，邮编100009
电　　话 (010) 64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn
责任编辑 张 卫 王雪涛 美术编辑 李 心 版式设计 张 青
责任校对 王永欣 责任印制 牛晓波
ISBN 978-7-5024-4345-0
北京印刷一厂印刷；冶金工业出版社发行；各地新华书店经销
2008年7月第1版，2008年7月第1次印刷
850 mm×1168 mm 1/32；14.375印张；384千字；450页；1-3000册
30.00元
冶金工业出版社发行部 电话：(010)64044283 传真：(010)64027893
冶金书店 地址：北京东四西大街46号(100711) 电话：(010)65289081
(本书如有印装质量问题，本社发行部负责退换)

前　言

统计力学是凝聚态物理学的重要内容，研究物质的宏观性质与其微观结构的关系。因为宏观物质是由大量微观粒子组成的，所以物质的宏观性质体现了组成该物质的大量微观粒子的统计平均性质。

统计力学从微观粒子的力学性质出发研究物质的宏观性质。但是仅仅根据微观粒子的力学性质还不可能确定物质的宏观性质，因为宏观物质的热运动不是组成物质的微观粒子的力学性质的简单迭加。热运动是比机械运动更复杂的运动形式。为了分析物质的热力学性质，必须了解组成物质的热力学性质，同时必须依据统计分布的规律作出假设：一种假设是从概率（几率）理论出发，认为各种函数出现的状态是等概率的，这就是经典统计力学；另一种假设是在满足概率论的同时附加上微观粒子应遵守的量子条件，这就是量子统计力学。

统计力学处理大量粒子组成的系统，这些粒子分成两类：可区分类与不可区分类。由于粒子的数量极其巨大，因此粒子的可区分性只能根据粒子所处的空间位置标记，换句话说，可区分粒子在空间有固定的位置。当粒子可以在系统所处的整个空间范围内运动时粒子就是不可区分的。

统计力学处理物理问题的方法十分独特，对于其他一些学科也有启发意义。

本书从玻耳兹曼分布、系综理论、量子统计、相变、临界现象、涨落、非平衡态统计七个方面介绍了统计力学的基础知识。

本书可供暖通、机械、化工、气象、计算机、社会学和建筑物理等专业人员使用。

作　者

目　录

1 玻耳兹曼分布

统计力学研究大量微观粒子的统计平均性质，研究物质宏观性质和微观性质的关系。如果研究宏观对象的热力学性质，那么称之为平衡态统计力学（或统计热力学）；如果宏观对象进行输运，统计力学就研究宏观对象的输运特性，那么称之为非平衡态统计力学。

对于大量微观粒子的统计分布规律可做两种假设：一种假设从概率论出发，认为各种可能出现的状态的几率相等，这种统计力学称为经典统计力学；另一种假设在概率论的基础上附加微观粒子应满足的量子条件，这种统计力学称为量子统计力学。

微观粒子分成两类：一类为**可区分的**，另一类为**不可区分的**。因为微观粒子的数量非常巨大，所以其分辨性只能由粒子所处的空间位置标记。可区分粒子在空间有固定的位置，且在该位置的邻域内振动，这种粒子称为定域子；若粒子在所处的整个空间内运动，则它是不可区分的，这种粒子称为离域子。两者的差别在统计分布计算时有所不同。

1.1 相空间和刘维尔定理

设有 N 个粒子组成的经典力学系统，每个粒子在笛卡儿坐标系中的位置和速度分别为 x_i、$\dot{x}_i$（$i=1,2,\cdots,3N$）。若系统中有 r 个约束，则系统中有 n（$n=3N-r$）个自由度。为便于分析，引入 n 个独立的广义坐标，且有

$$q_j=q_j(x_1,x_2,\cdots,x_{3N})\quad(j=1,2,3,\cdots,n)\tag{1.1}$$

n 为自由度数，并有

$$\dot{x}_k=\sum_{l=1}^{n}\frac{\partial x_k}{\partial q_l}\dot{q}_l\tag{1.2}$$

而系统的动能为

$$T=\frac{1}{2}\sum_{i,j} a_{ij}\dot{q}_i\dot{q}_j \quad (i、j=1,2,\cdots,n) \tag{1.3}$$

式中

$$a_{ij}=a_{ji}=\sum_{k} m_k \frac{\partial x_k}{\partial q_i}\frac{\partial x_k}{\partial q_j} \tag{1.4}$$

式中a_{ij}为位形空间中的度规张量，m_k 为第k 个粒子的质量。设系统势能为

$$V=V(q_1,q_2,\cdots,q_n,t) \tag{1.5}$$

相应的作用力是

$$F=-\nabla V \tag{1.6}$$

于是系统的拉格朗日函数

$$L=T-V \tag{1.7}$$

定义广义动量

$$p_i=\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \tag{1.8}$$

即系统的力学状态可由广义坐标、广义动量表示。一个力学状态称为一个相。今用I_A、I_B 记如下行列式

$$I_A=\det\left(\frac{\partial^2 T}{\partial \dot{q}_i\partial \dot{q}_j}\right) \tag{1.9}$$

$$I_B=\det\left(\frac{\partial^2 T}{\partial p_i\partial p_j}\right) \tag{1.10}$$

并有

$$I_A I_B=1 \tag{1.11}$$

定义哈密顿函数H

$$H=\sum_{i=1}^{n} p_i\dot{q}_i-L \tag{1.12}$$

依齐次函数的欧拉定理知

$$H=T+V \tag{1.13}$$

若$\frac{\partial H}{\partial t}=0$，则称力学系统为保守力学系统。相应的哈密顿正则方程为

$$
\begin{cases}
\dot{q}_i = \dfrac{\partial H}{\partial p_i} \\
\dot{p}_i = -\dfrac{\partial H}{\partial q_i}
\end{cases}
\tag{1.14}
$$

设 X、Y 为广义坐标、广义动量的单值可微函数，

$$
\{X, Y\} = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial X}{\partial q_i} \frac{\partial Y}{\partial p_i} - \frac{\partial X}{\partial p_i} \frac{\partial Y}{\partial q_i} \right)
\tag{1.15}
$$

称为泊松括号。泊松括号对正则变换具有不变性。

系统的相空间是由 n 个广义坐标和 n 个广义动量所张成的 $2n$ 维欧氏空间。每一种可能的力学状态以相空间内的一点(称为代表点)表示。运动方程的积分

$$
f(q, p) = 常数
\tag{1.16}
$$

当 $f(q,p)$ 为 q_i、p_i 的单值连续函数时，称式(1.16)为第一积分；并有关系

$$
\{f, H\} = 0
\tag{1.17}
$$

第一积分的存在要求运动必须在式(1.16)确定的 $2n-1$ 维流形上进行，因此不可能有多于 $2n-1$ 个线性无关的第一积分。如果拉格朗日函数具有平移不变性和旋转不变性，那么一定存在动量积分、角动量积分。

统计力学讨论的对象不是简单的力学系统，而是**大量**的在物理上相近的力学系统的集合，称为**统计系综**(简称系综)。系综在相空间的分布可用以广义坐标、广义动量和时间为变量的函数表达，这个函数称为相密度或分布函数密度。

取 $\rho(q,p,t) \geqslant 0$ 为相密度，于是任何力学量 A 的系综平均值(或相平均)定义为

$$
\langle A \rangle = \frac{\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} A \rho \, \mathrm{d}q \mathrm{d}p}{\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho \, \mathrm{d}q \mathrm{d}p}
\tag{1.18}
$$

式中 $\mathrm{d}q = \mathrm{d}q_1 \mathrm{d}q_2 \cdots \mathrm{d}q_n$；$\mathrm{d}p = \mathrm{d}p_1 \mathrm{d}p_2 \cdots \mathrm{d}p_n$；$\mathrm{d}q\,\mathrm{d}p$ 称为相体积元。当 $\rho(q,p,t)$ 满足归一化条件时

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\rho\,\mathrm{d}q\mathrm{d}p=1 \tag{1.19}$$

式(1.18)变为

$$\langle A\rangle=\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}A\,\rho\,\mathrm{d}q\mathrm{d}p \tag{1.20}$$

系综在相空间的运动可以理解为连续地系列地将相空间变成为自身的变换，这种自映射构成一个单参数连续群。若相空间中的某一区域在系综运动过程中保持不变，则称该区域为不变区。

哈密顿正则方程表明并非每个在相空间内的自映射都代表系综的可能运动，故从连续变换群中找出代表系综可能运动的映射就成为一个重要问题。解决这个问题的方法就是刘维尔定理。

今将系综视为在相空间内运动的流体，取 $2n$ 维相速度 $\boldsymbol{v}$ 及 $2n$ 个分量 $\dot{q}_i$、$\dot{p}_i$，其相应的流体力学连续方程为

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\nabla\cdot(\rho\boldsymbol{v})=0 \tag{1.21}$$

式(1.14)代入式(1.21)知

$$\nabla\cdot\boldsymbol{v}=0 \tag{1.22}$$

式(1.22)的物理意义为相流体不可压缩，这就是刘维尔定理。用泊松括号表达

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\{\rho,H\}=0 \tag{1.23}$$

它是统计力学的基本方程，其另一种形式为

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t}=0 \tag{1.24}$$

相当于相密度守恒。对于相体积 $\int_{-\infty}^{q}\int_{-\infty}^{p}\mathrm{d}q\,\mathrm{d}p$ 有下式

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{-\infty}^{q}\int_{-\infty}^{p}\mathrm{d}q\,\mathrm{d}p=0 \tag{1.25}$$

即**相体积**不变。

设 $t'=t+\Delta t$ 时代表点的位置为 (q',p')，由刘维尔定理得

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}q'\mathrm{d}p'=\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}J\,\mathrm{d}q\,\mathrm{d}p \tag{1.26}$$

这里J为雅可比行列式，

$$J=\frac{\partial(q',p')}{\partial(q,p)} \tag{1.27}$$

根据式(1.25)应有

$$J=1 \tag{1.28}$$

这是相空间自映射必须满足的条件。

用测度论语言还可从刘维尔定理得到一个重要推论。若M为相空间代表点的勒贝格可测集合，$g(q,p)$为相空间上勒贝格可积函数，且在时间Δt内M变为M'，则

$$\iint_{M'} g(q,p)\mathrm{d}q'\mathrm{d}p'=\iint_{M} g(q',p')\mathrm{d}q\,\mathrm{d}p \tag{1.29}$$

或

$$\iint_{M'} g(q,p)\mathrm{d}q\ \mathrm{d}p=\iint_{M} g(q',p')\mathrm{d}q\ \mathrm{d}p \tag{1.30}$$

如果集合M为相空间内的不变区，那么对任意Δt有

$$\iint_{M} g(q,p)\mathrm{d}q\ \mathrm{d}p=\iint_{M} g(q',p')\mathrm{d}q\mathrm{d}p \tag{1.31}$$

刘维尔定理只适用于由广义坐标、广义动量张成的相空间，却不适用于由广义坐标、广义速度张成的空间，所以选择哈密顿形式的运动方程作为统计力学的基础成为可能。

相体积在正则变换下的不变性称为正则不变性。相空间可以分解为n维坐标空间与n维动量空间的直积，坐标空间即位形空间或构形空间。在构形空间中对于正则变换相体积不存在不变性，但利用式(1.9)及式(1.10)定义

$$O_q=\int_q \sqrt{I_A}\,\mathrm{d}q \tag{1.32}$$

$$O_p=\int_p \sqrt{I_B}\,\mathrm{d}p \tag{1.33}$$

式(1.32)、式(1.33)具有正则不变性，分别称为构形体积和动量体积。保守力学系统的系综处于统计平衡状态的充要条件为相密度仅依赖于运动方程的第一积分。

1.2 最可几分布

考虑一个体积为V、能量为E、粒子数为N的近独立粒子系统，讨论当系统处于平衡状态时N个粒子分配能量E的最可几分布，或者说平衡态时分布在各能级上的粒子数服从玻耳兹曼统计分布。这个分布规律具有普遍、深刻的意义，凡与能量分布有关的问题，一般都可利用玻耳兹曼分布分析。而且事实证明玻耳兹曼分布是费米－狄拉克分布和玻色－爱因斯坦分布的极限。

玻耳兹曼假设：当孤立系统处于统计平衡状态时，系统各个可能的微观状态出现的几率（概率）相等，称之为等几率原理。它是平衡态统计力学的基础。

设粒子按单粒子能级的一种分布为：

单粒子能级	ε_1	ε_2	ε_3	$\cdots$	ε_i	$\cdots$
能级简并度	G_1	G_2	G_3	$\cdots$	G_i	$\cdots$
粒子数	N_1	N_2	N_3	$\cdots$	N_i	$\cdots$

即第i个能级ε_i上有N_i个粒子占据，于是数列N_1、N_2、N_3、…表示粒子按能级的一种分布，以$\{N_i\}$表示。对于具有确定的V、E、N的系统分布$\{N_i\}$必须满足

$$\sum_i N_i = N \qquad \text{总粒子数守恒} \tag{1.34}$$

$$\sum_i \varepsilon_i N_i = E \qquad \text{总能量守恒} \tag{1.35}$$

这是加在系统上的宏观约束条件。显然满足约束条件的可能实现的分布（或宏观态）有许许多多，并且每一种**宏观态**（或分布）给出一组**微观态**，也就是说每一个微观态都对应一个宏观态，而一个宏观态可对应若干个微观态。

对定域系统的可区分粒子编号，于是处于不同量子态的任意两个粒子交换后，其占据方式发生变化，两者属于不同的微观态，但分布并未改变。当分布确定后要确定定域系统的微观态，还应明确每个能级ε_i上有哪些N_i个粒子，以及在每个能级ε_i上N_i个粒子如何分布到G_i个量子态的可能方式数。N_i个编号的粒子分布到单

粒子能级 ε_i 上的 G_i 个量子态时，因为一个量子态能容纳的粒子数不受限制，其中任意一个粒子可以占据 G_i 个量子态中的任何一态，就有 G_i 种可能的占据方式，故 N_i 个编号的粒子占据 G_i 个量子态共有 $G_i^{N_i}$种可能的方式。为此满足式(1.34)、式(1.35)的一种分布，即 N_1、N_2、N_3、…个编号的粒子分别占据能级 ε_1、ε_2、ε_3、…上的量子态总计有 $\prod\limits_i G_i^{N_i}$ 种可能的方式。利用定域系统粒子的可区分性，将 N 个定域粒子按一种分布$\{N_i\}$进行分组的方式数为

$$\frac{N!}{N_1!\ N_2!\ N_3!\ \cdots} \tag{1.36}$$

分布$\{N_i\}$包含的微观状态数为

$$W=\frac{N!}{\prod\limits_i N_i!}\prod_i G_i^{N_i} \tag{1.37}$$

式中 W 称为**热力学几率**，它表示一个宏观态对应的微观态的数量。

从统计的角度看，一个孤立系统总是自发地趋向于出现几率最大的那种分布，也就是说这种分布所包含的微观态最多，它使其他分布的微观态的数目总和变得微不足道。因此作为一种近似，将几率最大的分布视为平衡态的唯一分布，称这种分布为**最可几分布**。定域系统中粒子的最可几分布就是玻耳兹曼分布；热力学几率的最大值 $W^{(0)}$ 与玻耳兹曼分布对应。

取拉格朗日乘数 α、β，求函数

$$\ln W-\alpha\sum_i N_i-\beta\sum_i \varepsilon_i N_i \tag{1.38}$$

的无条件极大值。利用斯特林公式

$$\ln(N!)\approx N(\ln N-1) \tag{1.39}$$

对式(1.38)微分得到

$$-\sum_i\left[\ln\left(\frac{N_i}{G_i}\right)+\alpha+\beta\ \varepsilon_i\right]\mathrm{d}N_i=0$$

令 $\mathrm{d}N_i$ 的系数为零，有

$$\ln\left(\frac{N_i}{G_i}\right)+\alpha+\beta\ \varepsilon_i=0$$

于是得到最可几分布

$$N_i^{(0)}=G_i\exp(-\alpha-\beta\varepsilon_i) \tag{1.40}$$

式(1.40)为玻耳兹曼分布。将式(1.40)代入式(1.34)、式(1.35)，

$$\sum_i G_i\exp(-\alpha-\beta\varepsilon_i)=N \qquad \sum_i \varepsilon_i G_i\exp(-\alpha-\beta\varepsilon_i)=E$$

从上两式中消去$\exp(-\alpha)$，有

$$\frac{E}{N}=E^*=\frac{\sum_i \varepsilon_i G_i\exp(-\beta\varepsilon_i)}{\sum_i G_i\exp(-\beta\varepsilon_i)}=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\sum_i G_i\exp(-\beta\varepsilon_i) \tag{1.41}$$

$$N_i^{(0)}=N\frac{G_i\exp(-\beta\varepsilon_i)}{\sum_i G_i\exp(-\beta\varepsilon_i)}=-\frac{N}{\beta}\frac{\partial}{\partial\varepsilon_i}\ln\sum_i G_i\exp(-\beta\varepsilon_i) \tag{1.42}$$

式中E^*为系统的平均能量，$\frac{N_i^{(0)}}{G_i}$为最可几分布时，处于相空间中在能级为ε_i的量子态上的平均粒子数。式(1.42)以最概括的形式包括了全部热力学内容，它的关键就是这个基本分布。需要反复强调，热力学平衡态只是一个最可几的宏观态，因此系统达到统计平衡时，并非全部时间处于热力学平衡态，只不过热力学平衡态出现的几率最大、出现的时间最长。其他非热力学平衡态也对应一定数量的微观态，也有一定的出现机会，但比热力学平衡态少得多。当然处于平衡态的系统有时也会偏离热力学平衡态，产生非热力学平衡态。对热力学平衡态的偏离越大，其出现的几率越小，也就是说处于统计平衡的系统存在着偏离热力学平衡态的涨落现象。

设有一个玻耳兹曼分布的邻近状态

$$N_i=N_i^{(0)}+\Delta N_i \tag{1.43}$$

其中ΔN_i为N_i对$N_i^{(0)}$的偏离小量。ΔN_i同样满足式(1.34)、式(1.35)，

$$\sum_i \Delta N_i=0 \qquad \sum_i \varepsilon_i\Delta N_i=0$$

以玻耳兹曼分布为展开点将$\ln W$展成级数

$$\ln W=\ln W^{(0)}+\sum_{i}\left(\frac{\partial}{\partial N_i}\ln W\right)_{(0)}+\frac{1}{2}\sum_{i,j}\left(\frac{\partial^2}{\partial N_i\partial N_j}\ln W\right)_{(0)}\Delta N_i\Delta N_j+\cdots \tag{1.44}$$

注意到展开点为$\ln W$的极值点，应有$\left(\frac{\partial}{\partial N_i}\ln W\right)_{(0)}=0$，利用

$$\ln W=N\ln N-\sum_{i}N_i\ln N_i+\sum_{i}N_i\ln G_i \tag{1.45}$$

（推导中使用了斯特林公式）可知

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial N_i\partial N_j}\ln W\right)_{(0)}=-\frac{\delta_{ij}}{N_i^{(0)}} \tag{1.46}$$

式中δ_{ij}为克罗内克张量。式(1.46)代入式(1.44)，且取二级项得

$$\ln W=\ln W^{(0)}-\frac{1}{2}\sum_{i}\frac{(\Delta N_i)^2}{N_i^{(0)}}$$

于是

$$W=W^{(0)}\prod_{i}\exp\left[-\frac{(\Delta N_i)^2}{2N_i^{(0)}}\right] \tag{1.47}$$

从式(1.47)可见：

当$\Delta N_i=0$时$N_i=N_i^{(0)}$，$W=W^{(0)}$；

当$\Delta N_i\neq0$时$N_i=N_i^{(0)}+\Delta N_i$，$W<W^{(0)}$。

以上分析说明，孤立系统的统计平衡态指的是各微观态有**相等几率**的状态。

在公式$N=\sum_{i}G_i\exp(-\alpha-\beta\varepsilon_i)$中分离出

$$Z=\sum_{i}G_i\exp(-\beta\varepsilon_i) \tag{1.48}$$

称之为**配分函数**，它在统计力学中有重要作用。这样可推出

$$\alpha=\ln\left(\frac{Z}{N}\right) \tag{1.49}$$

把式(1.48)代入式(1.41)得

$$E=-N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z \tag{1.50}$$