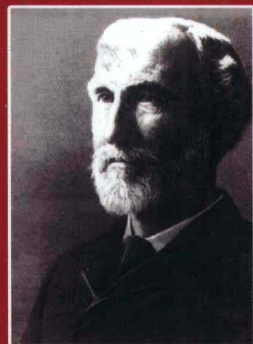


*Statistical
Mechanics*



统计力学

沈惠川 著

- 平衡态统计力学基础 ●
- 统计力学的Euler描述 ●
- 统计系综中的配分函数及其应用 ●
- 相变理论和临界现象 ●
- 非平衡态统计力学的动理学理论 ●
- 非平衡态统计力学的随机理论 ●

中国科学技术大学出版社

统计力学

Statistical Mechanics

沈惠川 著

中国科学技术大学出版社

内 容 简 介

本书以 Gibbs 的系综理论为纲,全面论述了经典统计力学和现代统计力学的各个方面.全书分上部“平衡态统计力学”和下部“非平衡态统计力学”两部分.上部包括:第 1 章“平衡态统计力学基础”;第 2 章“统计力学的 Euler 描述:系综理论”;第 3 章“统计系综中的配分函数及其应用”;第 4 章“相变理论和临界现象”;下部包括:第 5 章“非平衡态统计力学的动理学理论”;第 6 章“非平衡态统计力学的随机理论:Brown 运动”.另有附录 A“平衡态 Maxwell-Boltzmann 统计”和附录 B“平衡态 Boltzmann 统计中的常用积分”.本书中有一些新的结果,例如“平衡态统计力学”中关于一般气体的配分函数和“非平衡态统计力学”中关于 Boltzmann-Gibbs 方程及其精确解的叙述.

本书可作为理工科大学物理专业及相关专业本科、研究生的教材和进一步深造的读物,也可作为研究人员的参考书.

图书在版编目(CIP)数据

统计力学/沈惠川著. —合肥:中国科学技术大学出版社,2011.6
ISBN 978-7-312-02820-5

I. 统… II. 沈… III. 统计力学—高等学校—教材 IV. O414.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 091736 号

出版 中国科学技术大学出版社
地址:安徽省合肥市金寨路 96 号,230026
网址: <http://press.ustc.edu.cn>
印刷 合肥义兴印务有限责任公司
发行 中国科学技术大学出版社
经销 全国新华书店
开本 710 mm×960 mm 1/16
印张 33
插页 1
字数 720 千
版次 2011 年 6 月第 1 版
印次 2011 年 6 月第 1 次印刷
定价 56.00 元

吴大猷先生论统计力学

(代序)

惠川先生：

昨接七月廿日来函及大作《Vlasov 方程的精确解》。两三个月前，我在班上讲了一次 Vlasov 方程和 Landau 阻尼。

Landau 阻尼是根据线性化 Vlasov 方程得来的。

现在已有 Vlasov 方程之精确解，我想知道如从 Vlasov 方程之精确解出发，作类似 Landau 的研究，Landau 阻尼会改变吗？我以为这是颇有意思的问题。你有兴趣吗？（Landau 阻尼原文如不易得，可由我的书《Kinetic Equations of Gases and Plasmas》看到。我以为写得尚清楚。）

(1996 年 7 月)

关于 Landau 阻尼问题，我建议，为简单起见，先将 Vlasov 方程之外来电磁场取去。因 Landau 阻尼主要乃是电荷（电子，或离子）之“粒子运动”能量与“波动”之交互作用（转变，或转移）。宜先将外来电磁场分开。

(1996 年 8 月 23 日)

关于 Landau 阻尼问题。

Landau 原文，多是数学而物理意义并不清楚（至少对我是如此）。按一些人的解释（包括我那《Kinetic Equations of Gases and Plasmas》书中（p. 154）），这阻尼是代表波动之能量与粒子运动之交换（？）。大概意思是略如普通气体中由分子的直接（质量）运动转变为分子热运动。但我们务要记着：在气体中，这种交互，是由于黏性！而这黏性是使流体力学方程变成不可逆的！但 Vlasov 方程是一个可逆方程。Landau 引入一 Landau 变换，将负的时间方向根本排除了，故只有正的时间方向！这不能说物理上是一个不可逆系统！

如你同意我这点，则请细想一下，Pines 等对 Landau 阻尼的解释*。因为由一个

* 指 D. Pines 和 D. Böhm 在《物理评论》上发表的文章，1952: 85, 338.

原来是一个可逆的方程式,不加入物理的因素,不可能得一个不可逆的结果.

在 Bogoliubov 的理论,从原来的可逆方程式,他引入初始条件的条件(对于关联在 $t=0$ 或 $t \rightarrow -\infty$ 时的假设情形),由此他得到 $t \rightarrow +\infty$ 的情形.但 Landau 用的是 Laplace 变换,硬把 $t < 0$ 部分排出理论之外!

我从开始便对 Landau 阻尼有疑问. Vlasov 方程是可逆的,如何得一个不可逆的阻尼,是何意义?我觉得 Landau 变换是一个变戏法中的掩眼法.

(1996 年 9 月 10 日)

回到可逆方程式的问题.

这问题在我的《Kinetic Equations of Gases and Plasmas》中,似讲得很清楚.

Boltzmann 方程式中的 $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}}$ 项,根本不能由力学得来;所谓“Stosszahlansatz”(碰撞假设)系不可逆性的来源!由 Liouville 方程式,可导得 B-B-G-K-Y 系方程式,这些方程式是完全可逆的!如果由 B-B-G-K-Y 系获得 Boltzmann 方程式,则须引入另外的条件,如“开始条件”(和一些“近似”)!

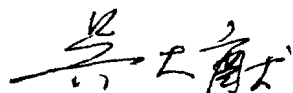
电磁方程式之可逆性,应从 Maxwell 方程式(未引入 (A, φ) 势之前)看.有人为超前势、推迟势似乎提出些问题,我认为这是初始条件的问题,没有时间反转可逆的困难.

Vlasov 方程式是 B-B-G-K-Y 系的最低近似,是可逆的;如不引入另一条件,则无法分别 $(+t)$ 与 $(-t)$ 的情形. Landau 的解是用了 Laplace 变换,自然只有 $(+t)$ 的方向,没有 $(-t)$ 的方向;因作了此变换后,根本不能问 $t < 0$ 的问题了.

(1996 年 9 月 30 日)

另有一问题,我怀疑有些书*对“不可逆过程”讲得不十分正确.在热力学中,所谓“不可逆”,是因为第二定律的限制.换言之,“第二定律”和“不可逆”是密切相关的.这要点,我觉得很少书着重它!我当然几十年来很少看教科书了;偶然遇见一本书,便翻开一二点,查看一下而已.

(1996 年 10 月 9 日)



* 热力学方面的教科书——作者注

前 言

在本书代序中吴大猷先生所提到的拙作《Vlasov 方程的精确解》发表于 1996 年. 在 20 世纪 70 年代之前, 关于“Vlasov 方程的精确解”尚无一例, 后来才逐渐多了起来. 由于 Vlasov 方程的物理背景涉及核爆炸, 因而有些人将其称为“国防方程”之一, 重要性由此可见(其实“核爆炸”与量子力学 Schrödinger 方程没有什么太大的关系). 我的那篇文章无非是架起了“Vlasov 方程的精确解”和“流体动力学方程组的精确解”之间的一座桥梁, 至于解的具体形式则是一个也没有写. 当我将文章寄给吴大猷先生之后, 引发了吴先生关于“Landau 阻尼”以及“不可逆性来自何处”的议论. 我那时正聚精会神于其他问题, 而且对论及的“Landau 阻尼”也不甚了解甚至“甚不了解”, 于是就将这一研究课题给耽误了.

吴大猷先生对 Landau 的批评(“多是数学而物理意义并不清楚(至少对我是如此)”)所言及的, 或者说 Landau 行事作风方面的缺点, 实际上是众所周知的. Landau 喜欢以自己的理解来撰文著书, 而不太顾及别人的感受和科学上的严格性(当然其中也不乏真知灼见). 一个确实的和典型的事例是: 在以 Landau 冠名的两本《统计物理学》和以他的学生 Lifshitz 冠名的《物理动力学》这三本涉及统计力学的教科书中, 只是在第一本《统计物理学 I》一书两个很不起眼的小注解中提到“系综”这一关键词. 当代物理学家都知晓, 离开“系综”的统计力学是原始的、幼稚的、无所作为的、没有前途的, 甚至是毫无意义的、自相矛盾的、行不通的. 显然, Landau 起码是不喜欢“系综”这个词的(他用的词是“系统”, 而将系综理论中的“系统”称为“子系统”), 尽管在这三本涉及统计力学的教科书中所使用的方法不可避免地仍然是“系综的”. 究其原因, 愚以为这与他在量子力学基础理论方面的“Copenhagen 学派”立场有关(可参阅他的《量子力学》一书).

与 Landau 观点相近甚至走得更远的物理学家还有 Pauli 和 von Laue. 前者在量子力学基础理论方面也属于“Copenhagen 学派”, 这样说倒也罢了; 后者站在反对“Copenhagen 学派”的立场这样说就有点匪夷所思了. 这些物理学家尽管在实际科学活动中能够熟练地应用“系综理论”中的一些方法, 但是在谈到他们的感受时就对 Gibbs 的理论不在状态了.

“不愿放弃企图编造物质(分子)结构的过分要求”的物理学家在统计力学中喜欢用“Lagrange 描述”(例如在“Maxwell-Boltzmann 统计”、“Darwin-Fowler 统计”

和分子运动论中那样),而“系综”观点则是“Euler 描述”的.在通常的统计力学教科书中,除了“Lagrange 描述”和“Euler 描述”这两种立场外,还有“平衡态”和“非平衡态”,“经典”和“量子”,“非相对论”和“相对论”三对各两种统计力学体系.在“Lagrange 描述”中有“Maxwell-Boltzmann”和“Darwin-Fowler”两种“分布”;在“Euler 描述”的“Gibbs 统计”中有“微正则”、“正则”和“巨正则”三种“系综”;除此之外,在通常的统计力学教科书中的数学处理方面也经常随心所欲,一会儿是“求和”,一会儿又是“积分”,“求和”前说不清楚根据,“积分”时说不明白理由;真正是“千头万绪”,剪不断、理还乱!因而,要想写好一本统计力学教科书的难度可想而知!写得不好,确实会“乱七八糟”、“一团乱麻”,就像某些学生所反映的.(已故量子物理学家洪定国教授亦曾对我说过他“最不喜欢上统计力学课”,的确是:做人难,做老师更难!)统计力学的核心问题是怎样解释“熵”,现在倒好,一些统计力学教科书自己倒成了“熵极大”!

统计力学教科书为何“一团乱麻”、“熵极大”?原因之一就是物理学素材组织得不尽合理.Landau 本人和 Lifshitz 就曾承认:“时常碰到这样一种见解:认为统计物理学是理论物理学中最没有根据的一个部门(就其基本原理来说)——这种见解是我们所不同意的.我们相信这些困难是人为造成的,因为问题常常陈述得不够合理.”一本书要“写得好”,一是要有“学术特色”,二是要“组织得出色”(当然除此之外还必须要有语言文学方面的“漂亮”功底).不仅包括文艺小说在内的文史哲书籍必须如此,而且自然科学的教科书也必须如此,“熵极大”的统计力学教科书更须如此.

一些统计力学教科书写得“一团乱麻”、“熵极大”当然也有其“走向反面”的“好处”,那就是为后来者提供了一个发挥其(组织文章)才能和想象力的平台.正是出于这一原因,使我产生了再写一本《统计力学》的冲动.

怎样才能让“熵”取极小?学过高等数学或经典力学的人都知道:只要使用“Lagrange 未定乘法”便可.因此,要想写成一本“较好”的《统计力学》,就必须抓住“主要矛盾”.“主要矛盾”就是“Lagrange 未定乘法”中的“约束条件”.统计力学中的“主要矛盾”就是“系综理论”,平衡态统计力学中的“主要矛盾”还要加上“配分函数”.“系综理论”是统计力学的根本和逻辑依据,没有“系综理论”的统计力学将一事无成(充其量只能计算初等的、毫无实际意义的“单原子分子理想气体”).平衡态统计力学中的“配分函数”就相当于量子力学中的“波函数”.量子力学中的“波函数”是力学量的“生成函数”,平衡态统计力学中的“配分函数”则是热力学量的“生成函数”.上部平衡态统计力学的主要研究方向就是计算形形色色的“配分函数”.

原则上讲,凡经典力学中经由 Lagrangian 得到的 Hamiltonian,都有其对应的(正则系综)“配分函数”,计算方法则是高等数学中的“Laplace 变换”.对各式各样的力学问题,这种 Hamiltonian 多如牛毛,按理说,其对应的(正则系综)“配分函数”亦应多如牛毛;因为原子之间的“约束关系”千变万化、任何情况都有可能出现.对于复

杂的 Hamiltonian, 其“Laplace 变换”的计算将变得十分困难. 于是, 通常的处理方法是先将 Hamiltonian 化为“简正形式”(例如 Debye 对“线弹性力学”的处理), 然后再进行计算, 这相当于在“运动微分方程”中采取了某种“线性近似”. “简正形式” Hamiltonian 的数目将会减少许多, 其对应的(正则系综)“配分函数”的数目因而也减少许多.

正则系综的“配分函数”是最基本的: 微正则系综的“配分函数”可以通过“逆 Laplace 变换”由正则系综“配分函数”得到, 而巨正则系综的“配分函数”的对数与正则系综的“配分函数”之间以一个简单的计算公式相联系. 因此, 在平衡态统计力学中强调以“微正则”、“正则”和“巨正则”三种“系综”为主要分类完全没有必要.

在平衡态统计力学中强调以“经典”和“量子”(包括“Bose 统计”和“Fermi 统计”)为主要分类也同样完全没有必要. 物理学问题会自然显示其“经典”属性或“量子”属性, 退一步说, 如果“经典”的“Boltzmann 统计”解决不了此问题, 或者其结果与实验相比较有差异, 则完全可以改用“量子”的“Bose 统计”或“Fermi 统计”来重新计算. 这只不过是举手之劳, 没有什么大不了的. 当然, 在计算“量子”问题的“配分函数”时, “基本上”只能用“求和”(“Laplace 变换”失灵!) 而不能用“积分”, 因为“量子能级”是不连续的. 此外, 在“量子”的“Bose 统计”或“Fermi 统计”中, “统计权重”可以通过“等比级数”的求和公式最后被归化为若干“经典”的“Boltzmann 统计”“统计权重”的和式. 从而在计算“量子”的“Bose 统计”或“Fermi 统计”的“配分函数”时, 可以充分利用“经典”的“Boltzmann 统计”的“配分函数”. 换言之, 在平衡态统计力学中, 将“经典”和“量子”作为二级分类即可.

“非相对论”和“相对论”, 对任何物理学理论都是绝对重要的, 然而, 由于“系综”中的系统之间存在“非局域”的“隐关联”, 因而统计力学不可能达到“彻底”的相对论. 所谓“相对论统计力学”实际上只是形式上的, 而且, 涉及转动、振动、非理想气体、相变和临界现象之类的物理学问题, 都不可能是相对论的. 因此, 在统计力学中, 相对论问题的数量不是太多, 其在平衡态统计力学中所对应的“配分函数”也比较少. 然而, 利用所谓“一般气体”(即系统的 Hamiltonian 与其广义动量呈任意“次方”的关系, 而空间的“维数”也是任意的那种气体)的“配分函数”, 可以证明诸如“能量均分定理”、“比热比”、“状态方程与内能之间关系”以及“光子气体”的“Stefan-Boltzmann 定律”等统计力学计算公式中貌似没有什么意义的“系数”或“次方”, 其实都与空间的“维数”和热运动粒子是否是“相对论的”有关. 这是统计力学中一个十分美妙的结果! 也就是所谓的“普适类”. 在与实验数据对比后, 它不但证明了现实的世界的确是三维的, 而且证明了“相对论”是完完全全正确的! 任何认为现实世界不是三维(高于三维或低于三维)的理论, 任何“反相对论”的言论, 都必须接受这一统计力学结果的检验!

“一般气体”“配分函数”的求得, 以及由此得到的奇妙的“普适类”结果, 是本书

一大特色.

在本书第3章末了处讨论了非理想气体,在第4章讨论了“相变”和临界现象.这两部分内容属于近代统计力学所研究的课题,其中“二维 Ising 模型”的精确解更是统计力学皇冠上一颗灿烂的明珠,理所当然必须进行充分的介绍.但正由于这些内容属于近代统计力学所研究的课题,计算复杂,方向不明,因而目前不太可能有可提升的物理学内涵,尤其是关于临界现象的研究更是不得要领.在非理想气体和“相变”问题中,由相互作用势能产生的“配分函数”被称为“位形积分”.相互作用势能的表达式都是经过近似处理的,只是反映了相互作用势能中“矛盾的主要方面”,其对应的“位形积分”肯定是不精确的.然而,即使是对于这种只反映相互作用势能中“矛盾的主要方面”因而是不太精确的“位形积分”,其计算也是相当繁复的. Mayer 夫妇的“集团展开法”和“二维 Ising 模型”的 Onsager 解就是两个典型.“Onsager 解”中有一个关键步骤是将矩阵“对角化”,这种“对角化”步骤与将问题的 Hamiltonian 化为“简正形式”的意思差不多.

下部“非平衡态统计力学”分为“动理学理论”和“随机理论”两章.本书的第二大特色就是对 Boltzmann 方程的改造和求解.传统 Boltzmann 方程等号右边的“碰撞项”(见吴大猷先生在“代序”中所说)完全出自“Lagrange 描述”的“气体分子运动论”,而并非出自“Euler 描述”的“系综理论统计力学”.这充分说明了传统 Boltzmann 方程首先在逻辑上就有矛盾,而且不符合 Einstein 的“逻辑简单性”原则.改变传统 Boltzmann 方程的原始推导方式而用系综理论,可以得到所谓的“Boltzmann-Gibbs 方程”.巧的是,“Boltzmann-Gibbs 方程”的精确解与量子力学中的“立方非线性 Schrödinger 方程”的精确解有某种相仿之处.对这两种精确解进行分析对比,便可以判断出吴大猷先生所说的“不可逆性”来自何处.值得注意的是,由“Boltzmann-Gibbs 方程”得到的推论,与由传统 Boltzmann 方程得到的推论是完全相同的.而且即使从保守的立场来看,“Boltzmann-Gibbs 方程”仍可以被视为传统 Boltzmann 方程的一种特殊情况.

“非平衡态统计力学”是统计力学近年来蓬勃发展的领域(有关的学术论文数目占全部统计力学学术论文数的三分之二),其中有许多值得侦查的线索和值得研究的课题.然而正由于这种“侦查”和“研究”还远没有取得漂亮的、值得总结的阶段成果,因而在“非平衡态统计力学”的“动理学理论”和“随机理论”两章中眼下只得采取“有所为,有所不为”的态度,仅对我自己所感兴趣的问题进行阐述而未敢面面俱到.更深入的课题,读者可以继续钻研.

统计力学教科书目前流行的格式或结构,起始于 1928 年的 Fowler, 1938 年的 Tolman 和 Landau, 以及 1946 年的 Mayer 夫妇.这种流行的格式或结构,以统计力学的应用为主线,辅以“经典”和“量子”的分类,但背离了 1902 年 Gibbs 以基本原理为主线的初衷.这种流行的格式或结构使人容易将书写得“一团乱麻”、“熵极大”!

有些统计力学教科书的作者始终不明白,著书的目的是为了传道、授业、解惑、减“熵”,而不是为了摆摊、摆谱或者摆弄、炫耀自己的一得之见.他们在有意无意之间、在潜意识下意识之间,将问题搞复杂了,将“熵”搞大了!

在这方面,其实写得较为成功的、口碑较好的榜样是某些量子力学教科书,这些书值得借鉴、参照和模仿.

对于统计力学教科书来说,“应用”是其赖以存在和发展的根本和基础.马上庚先生,在他著名的《统计力学》一书中说:“统计力学是理论物理的一部门.它最出色之处,是它的应用.应用范围包括物理、天文、化学、材料,以至于生物学.它是一个非常方便的工具,使我们能把物质的分子结构性质和大尺度的热力、电磁等性质连接起来.统计力学的应用大致可分为‘初等’和‘高等’.初等部分大致是‘理想气体’,包括量子理想气体.凡是粒子间交互作用不重要的情形,如自由电子模型,都包括了.其应用已非常广泛.高等部分是对交互作用的谈论,应用在交互作用很重要的情况,如变态现象.高等部分自然是困难得多.”马上庚先生这里所说的“交互作用”即是“相互作用”,“变态”即是“相变”.马上庚先生还说:“高等统计力学是在固态物理兴起之后的产物.”“大多数的应用,都是应固态物理之用.原因是固态物理现象繁多,实验方法突飞猛进,而所观测的物质,仍不似生物物体之复杂,由此理论的分析还大致可以配合.许多新的观念,都是从固态物理得来.”(近几十年来,统计力学的应用又从固体物理学延伸至凝聚态物理学,甚至粒子物理学和天体物理学,以至于有人说:“现在的物理学已是统计力学的一统天下.”)由马上庚先生的这番话可以听出:统计力学离不开其“应用”,“应用”多当然是好事情,但是若以“应用”为主线撰写统计力学教科书,一版一版加厚势必没完没了,越来越臃肿不堪!

而且,有些所谓“应用”,本身就存在许多说不清、道不明的问题,例如“负温度”的概念!不少人皆认为,“负温度”的概念较之“Loshmidt 可逆佯谬”和“Zermelo 循环佯谬”,更加诡异,更加怪力乱神.

“适当减肥”,是撰写统计力学教科书的基本路线必须改弦易辙的又一个原因.“瘦身”的目标即是抓住统计力学的“主要矛盾”,以“系综理论”暨“配分函数”为纲,而将其“应用”实例尽可能浓缩至最简篇幅.其实,量子力学教科书中也有许多近代的、新的“应用”(当然其“诠释”是否合理另当别论),然而这些教科书的“扮相”却可以做得相当“苗条”.

此外,对马上庚先生为其《统计力学》所写的“序”中的某些话,我亦深有同感(当然马先生关于系综理论的认识是有些糊涂的).马先生说:“今天的统计力学,已分科太细,应用太广.读者不可能读一两本教科书而成专家.教本的目的,只是帮忙读者打稳基础,把一些基本概念弄清楚,学一两手简单的‘招术’,以免以后自闯门路时吃亏.目前市上教本甚多,不乏经典之作,但在观念上,题材上,已略嫌陈旧.新书多偏于专门.时人多急于研究,少致力于教本.再者新知累积太快,写一本长久性的教本,

已是绝顶困难的事.此书是一本简短的书,供一时之需.希望对今天的读者有所助益.”马先生对统计力学中一些基本问题的质疑精神,也很值得“时人”学习.

我自 1987 年起就开始研究传统 Boltzmann 方程,并发表了一篇当时认为不错现在觉得比较幼稚的论文.几年后(1991 年),复旦大学王福山教授(已故)曾建议我凭此文去参加全国统计物理学年会,并寄来一本由复旦大学苏汝铿教授编著的《统计物理学》教科书.王福山教授与我谈论得最多的当然是 Heisenberg 和量子力学(因为他是 Heisenberg 的学生),但有时候也旁及其他.在拜识吴大猷先生之前,王福山教授对我的帮助和鼓励最多.自 1989 年 7 月始,王福山教授给我来过 68 封信.

除了传统 Boltzmann 方程之外,我还研究过“Vlasov 方程的精确解”.实际上,关于“Vlasov 方程的精确解”,我曾经写过两三篇文章,在这之前的一两篇也比较幼稚.做过科学研究的人都知道这种幼稚是难免的,每一篇文章背后都有遗憾的一面,若干年后才能对自己工作的成败得失有一个比较客观的评价.至于 Vlasov 方程的具体形式和有关细节,最初我全是从吴大猷先生的书上看来.

更早一些,我曾发表过几篇有关流体动力学方面的论文,小有成果但无大的建树,后来猛然发现,流体动力学与统计力学之间有着千丝万缕的联系,这就印证了我的同事的一种说法:统计力学是一个大口袋,可以将除经典力学、电动力学(除“相对论”外,电动力学的主要内容就如在我的《经典力学》附录 B 中所陈述的,其余部分都是有关它的应用和它与其他学科之间的交叉组合)、量子力学之外的全部学问装进去!于是,在量子力学基础理论之外,我便名正言顺地开始以钻研“统计力学”这个“大口袋”为业,在这个“大口袋”中捣腾.此次著书,便是总结.

除了在“统计力学”这个“大口袋”中连续捣腾多年的“各态历经”学术研究外,著书的另一个人背景是在中国科学技术大学主讲“热力学和统计力学”课程的教学经历.与已故量子物理学家、湖南师范大学的洪定国教授不同,我对主讲“热力学和统计力学”这门课兴趣盎然且热衷于此进而乐此不疲.原因之一是企望在其中找到可供研究的理论课题,原因之二是试图查明统计力学与量子力学之间的理论联系及演化脉络.我与郑久仁教授两人曾连续五年为中国科学技术大学研究生院,中国科学院研究生院,中国科学院若干个地方研究所招收硕士研究生编写“热力学”和“统计力学”方面的试卷.

在统计力学的天空,闪烁着不少华裔物理学家星宿.华裔物理学家在相对论和量子力学基础理论方面基本上没有值得夸耀的成就(这可能与华裔物理学家的思想方法有关),然而他们在统计力学方面却建立了许多可歌可颂的丰功伟绩.统计力学是极为适合华裔物理学家工作和耕耘的领地.本书的“参考文献”中,记录着他们的每一项功勋,哪怕是点点滴滴.

为了便于使用,本书编制了不少表格,以备查阅、研究之需.一本以“统计”为标题的书,没有大量的表格简直是不可思议的.但是,本书是《统计力学》而不是《统计

学》，其中的表格当然以公式为主，而不是以数据为主。

在本书的“附录”中，是“Maxwell-Boltzmann 统计”。受篇幅限制，有关“热力学”和“流体力学”等内容已删除，而热力学习题等将移入《统计力学题谱》一书。同样，由于受篇幅限制的原因，本书中部分例题已被改为习题（例如第 2 章的前 25 题和第 3 章的前 41 题）。但从教学角度考虑，这些习题仍可作为讲课例题来使用。

为了避免陷入量子力学诠释之争的漩涡，本书略去了以“von Neumann 方程”为出发点的另一种“量子统计力学”（实际上此内容已步入了“量子场论”）方面的有关内容。本来打算在“附录”中作一简单介绍，后来思忖再三还是放弃了。许多事物，“苗条”总比“臃肿”漂亮，当然也不能太“骨感”。Fowler 在其《统计力学》（1936 年，第 2 版）的“前言”中说：“在写完第 1 版时，统计力学仍旧处于经典语言向量子力学语言转变时期，而且这种转变的许多特征当时还很模糊。其后，这种转变完成了，在原理上再也不存在任何含糊地方了。”然而，Copenhagen 诠释在对“量子”的理解方面依然十分模糊和含糊，几十年来关于“诠释”方面的争论就是最好的旁证。

作者感谢已故吴大猷教授的谆谆教诲！感谢已故王福山教授的热心鼓励！

沈惠川

2010 年 8 月 15 日

于中国科学技术大学

（8 月 15 日是妈妈潘乐水老师的生日）

目 录

吴大猷先生论统计力学(代序)	(1)
前言	(3)
总论	(1)
0.1 统计力学的理论意义	(3)
0.2 平衡态统计力学和非平衡态统计力学	(5)
0.3 平衡态统计力学溯源	(6)
0.4 平衡态统计力学的3种理论和流体动力学的两种描述	(13)

上部 平衡态统计力学

第1章 平衡态统计力学基础	(21)
1.1 系综	(23)
1.1.1 “系综理论”的出发点是放弃企图编造物质(分子)结构的过分要求	(24)
1.1.2 “系综”中的“系统”之间存在相互作用	(25)
1.1.3 “系综”和“系统”之间的区别和联系	(25)
1.1.4 引入“系综理论”的必要性	(26)
1.1.5 “系综理论”相当于流体动力学中的“Euler 描述”	(27)
1.1.6 平衡态统计力学中的“系综”应被理解为“动态系综”的一个特殊情况	(27)
1.1.7 关于“系综”的若干实例	(28)
1.1.8 对“系综理论”的某些误解	(29)
1.1.9 “系综理论”既是方法论又是世界观	(30)
1.2 统计力学的基本假设	(31)
1.2.1 公设	(31)
1.2.2 统计力学系综描述的三大公设	(31)
1.3 Poincare 相空间体积不变性, Liouville 方程和 Liouville 定理	(36)

1.3.1	Poincare 相空间体积不变性	(36)
1.3.2	Liouville 方程	(39)
1.3.3	Liouville 定理	(44)
1.3.4	等离子体 Vlasov 方程	(46)
1.3.5	系综平均	(47)
1.4	Liouville 方程的精确解	(48)
1.4.1	Liouville 方程的平凡解	(49)
1.4.2	关于 $f(p_k, q_k)$ 所满足的方程	(50)
1.4.3	Liouville 方程精确解举例	(50)
1.4.4	关于 Liouville 方程精确解的讨论	(51)
1.5	系统之间的“隐关联”	(52)
1.5.1	“系综理论”中“系统”之间的“隐关联”	(53)
1.5.2	量子力学中的“隐关联”	(54)
1.5.3	关于“隐关联”的讨论	(55)
	习题	(57)
第 2 章	统计力学的 Euler 描述:系综理论	(60)
2.1	微正则系综、正则系综和巨正则系综以及它们的配分函数	(63)
2.1.1	微正则系综、正则系综和巨正则系综中“系综数密度”的一般性推导	(65)
2.1.2	巨正则系综中的 Bose 分布和 Fermi 分布	(69)
2.1.3	关于微正则系综、正则系综和巨正则系综中“系综数密度”的讨论	(71)
2.1.4	关于“配分函数”的讨论	(72)
2.2	统计权重 $f(\epsilon)$ 和状态数密度 $D(\epsilon)$	(76)
2.2.1	统计权重 $f(\epsilon)$	(77)
2.2.2	状态数密度 $D(\epsilon)$	(78)
2.2.3	关于状态数密度 $D(\epsilon)$ 的讨论	(83)
2.3	系综理论中“配分函数”和热力学量的统计表达式之间的关系	(86)
2.3.1	正则系综配分函数 Z 和热力学量的统计表达式之间的关系	(86)
2.3.2	巨正则系综配分函数 $\tilde{Z}$ 和热力学量的统计表达式之间的关系	(89)
2.3.3	关于系综配分函数 Z 及 $\tilde{Z}$ 和热力学量的统计表达式之间关系的 讨论	(93)
2.4	一些常用的配分函数和巨配分函数	(97)
2.4.1	Boltzmann 统计中几个重要的配分函数	(97)

2.4.2 Boltzmann 统计中的热力学量	(101)
2.4.3 非相对论 Bose 气体和 Fermi 气体的巨配分函数	(102)
2.4.4 相对论 Bose 气体(光子气体)的巨配分函数	(105)
2.5 等温-等压系综和 $T-P$ 分布	(110)
2.5.1 等温-等压系综的配分函数	(110)
2.5.2 等温-等压系综中的热力学量	(111)
2.5.3 有关 $T-P$ 系综的讨论	(113)
2.6 能量均分定理	(116)
2.6.1 广义能量均分定理的证明	(117)
2.6.2 几种气体的能量均分定理	(119)
2.6.3 关于势能项的配分函数及其能量均分定理	(121)
2.7 统计力学中各种统计方法之间的逻辑关系	(123)
2.7.1 系统理论作为系综理论的特殊情况	(123)
2.7.2 微正则系综、正则系综和巨正则系综之间的关系	(128)
2.7.3 系综理论中 Boltzmann 统计、Bose 统计和 Fermi 统计之间的关系	(132)
习题	(133)
第 3 章 统计系综中的配分函数及其应用	(148)
3.1 统计力学中的算符	(150)
3.1.1 热力学中的 Poisson 括号	(150)
3.1.2 统计力学中的算符	(151)
3.1.3 有关统计力学中的算符的讨论	(154)
3.2 正则系综的配分函数与 Laplace 变换	(155)
3.2.1 正则系综的配分函数 Z	(156)
3.2.2 Laplace 变换的定义和性质	(156)
3.2.3 “逆 Laplace 变换”的应用	(160)
3.3 常用的配分函数及其应用(无“显关联”系统的 Boltzmann 统计)	(165)
3.3.1 系统“无势平动”时的“子配分函数”	(166)
3.3.2 系统“无势转动”时的“子配分函数”	(167)
3.3.3 系统振动时的“子配分函数”	(172)
3.3.4 内部电子运动的“子配分函数”	(175)
3.3.5 顺磁性物质的“子配分函数”	(175)
3.3.6 应用:顺磁性物质的磁性	(178)
3.3.7 应用:负绝对温度状态	(179)
3.3.8 “多原子分子”气体的热容量	(185)

3.3.9 Einstein 固体热容量理论	(191)
3.4 常用的配分函数及其应用(无“显关联”系统的 Bose 统计和 Fermi 统计)	(193)
3.4.1 Bose 统计和 Fermi 统计的巨配分函数	(193)
3.4.2 应用:光子气体	(198)
3.4.3 Debye 固体热容量理论	(204)
3.4.4 应用:液氦和 Landau 的超流理论	(209)
3.4.5 Bose 气体	(213)
3.4.6 Fermi 气体	(217)
3.4.7 应用:高温致密物体	(222)
3.5 常用的配分函数及其应用(有“显关联”系统的 Boltzmann 统计)	(225)
3.5.1 有“显关联”系统的 Boltzmann 统计的精确解:两粒子系统	(225)
3.5.2 非理想气体的正则配分函数以及“位形积分”的引入	(228)
3.5.3 有“显关联”系统的 Boltzmann 统计的近似解:非理想气体状态 方程的推导	(231)
3.5.4 有“显关联”系统的 Boltzmann 统计的精确解:非理想气体的 集团展开法	(235)
3.5.5 有“显关联”系统的反问题:由热力学状态方程求“位形积分” ..	(244)
习题	(246)
第 4 章 相变理论和临界现象	(268)
4.1 “相变”问题统计力学	(271)
4.1.1 “相变”和“临界现象”	(271)
4.1.2 平衡态统计力学的 3 个步骤	(273)
4.1.3 统计力学能否描述“相变”?	(274)
4.2 李政道和杨振宁的凝聚理论	(275)
4.2.1 李政道关于“Mayer 猜想”的评论	(275)
4.2.2 李政道和杨振宁的相变理论	(276)
4.3 Ising 模型	(282)
4.3.1 Ising 模型的物理学史	(282)
4.3.2 Ising 模型的配分函数	(285)
4.4 二维 Ising 模型的精确解	(300)
4.4.1 二维 Ising 模型问题	(301)
4.4.2 二维 Ising 模型问题的矩阵形式	(302)
4.4.3 $\Lambda'_1, \Lambda_2, \Lambda_3$ 矩阵的 Pauli 自旋矩阵表示	(303)
4.4.4 自旋表象中的 Λ 矩阵	(309)

4.4.5	矩阵 Γ_{2m+1} 对角化的表象	(313)
4.4.6	转动矩阵 ω 的自旋表象及其本征值	(314)
4.4.7	Λ^+ 和 Λ^- 的本征值	(318)
4.4.8	Λ 的本征值及其最大本征值	(323)
4.4.9	二维 Ising 模型的热力学性质	(325)
4.5	标度律与普适性	(330)
4.5.1	“临界指数”的引入和“平均场理论”的误差	(330)
4.5.2	平均场理论只是在 4 维以上空间才总是正确	(335)
4.5.3	临界指数和标度关系	(337)
4.5.4	标度假定	(339)
4.5.5	自相似变换	(342)
4.5.6	普适类和 Kadanoff 假定	(345)
4.6	重整化群	(346)
4.6.1	由 Kadanoff“块自旋”变换至“关联函数”的标度形式	(349)
4.6.2	重整化群的定义	(350)
4.6.3	“重整化群”变换中的“不动点”	(354)
4.6.4	在“不动点”附近将“重整化群”线性化以计算“临界指数”	(355)
4.6.5	讨论	(356)
习题		(357)

下部 非平衡态统计力学

第 5 章	非平衡态统计力学的动理学理论	(365)
5.1	BBGKY 方程序列	(367)
5.1.1	系综的“约化”数密度	(367)
5.1.2	用“约化”数密度表示的 BBGKY 方程序列	(370)
5.1.3	讨论	(371)
5.2	Boltzmann 方程	(372)
5.2.1	由 BBGKY 方程链推导 Boltzmann 方程	(372)
5.2.2	Boltzmann 方程的原始推导	(374)
5.2.3	用全面的系综理论重新推导 Boltzmann 方程:“Boltzmann-Gibbs 方程”	(381)
5.2.4	Boltzmann-Gibbs 方程的精确解	(385)
5.3	Boltzmann 的 H 定理和热力学第二定律	(389)
5.3.1	Boltzmann 的 H 定理	(389)