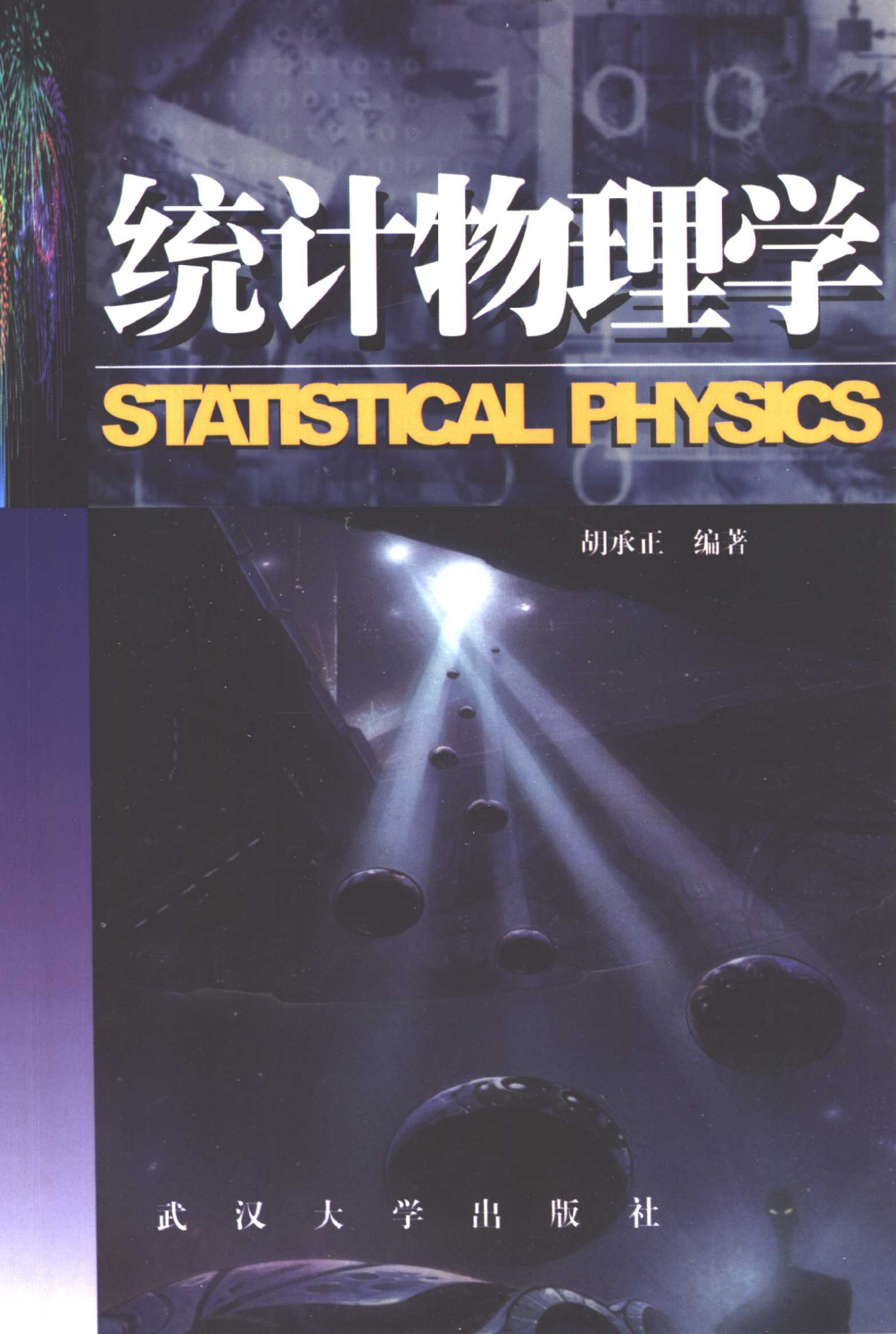




# 统计物理学

## STATISTICAL PHYSICS

胡承正 编著

武汉大学出版社



图书在版编目(CIP)数据

统计物理学/胡承正编著. —武汉: 武汉大学出版社, 2004. 8  
ISBN 7-307-04169-3

I. 统… II. 胡… III. 统计物理学—高等学校—教材  
IV. 0414. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 025499 号

责任编辑: 史新奎      责任校对: 刘 欣      版式设计: 支 笛

---

出版发行: 武汉大学出版社 (430072 武昌 珞珈山)

(电子邮件: wdp4@whu.edu.cn 网址: www.wdp.whu.edu.cn)

印刷: 湖北省京山德新印务有限公司

开本: 850×1168 1/32 印张: 8 字数: 202 千字

版次: 2004 年 8 月第 1 版      2004 年 8 月第 1 次印刷

ISBN 7-307-04169-3/O · 295      定价: 13.00 元

---

版权所有, 不得翻印; 凡购买我社的图书, 如有缺页、倒页、脱页等质量问题,  
请与当地图书销售部门联系调换。

# 目 录

|                       |    |
|-----------------------|----|
| 第一章 统计物理学的基本原理        | 1  |
| § 1.1 宏观物体的统计规律       | 1  |
| § 1.2 微观粒子的量子属性       | 4  |
| § 1.3 热力学几率、玻尔兹曼关系    | 13 |
| § 1.4 刘维定理            | 16 |
| 例题一                   | 20 |
| 习题一                   | 25 |
| 第二章 平衡态统计理论           | 28 |
| § 2.1 三种系综分布          | 28 |
| § 2.2 三种系综的关系         | 36 |
| § 2.3 近独立子系的分布        | 39 |
| § 2.4 推导近独立子系分布的最可几方法 | 42 |
| § 2.5 玻尔兹曼统计的适用范围     | 48 |
| § 2.6 能量均分定理          | 50 |
| § 2.7 理想气体的经典分布       | 54 |
| § 2.8 非理想气体           | 60 |
| 例题二                   | 64 |
| 习题二                   | 70 |
| 第三章 平衡态统计理论的应用        | 75 |
| § 3.1 气体的热容           | 75 |

|            |                 |            |
|------------|-----------------|------------|
| § 3.2      | 固体的热容           | 84         |
| § 3.3      | 顺磁物质的磁性         | 91         |
| § 3.4      | 光子气体            | 95         |
| § 3.5      | 玻色气体            | 99         |
| § 3.6      | 费米气体            | 104        |
| § 3.7      | 高温、致密物体         | 109        |
| § 3.8      | 相互作用系统          | 117        |
| 例题三        |                 | 123        |
| 习题三        |                 | 131        |
| <b>第四章</b> | <b>涨落理论</b>     | <b>140</b> |
| § 4.1      | 涨落的准热力学方法       | 140        |
| § 4.2      | 涨落的相关性          | 143        |
| § 4.3      | 布朗运动            | 148        |
| § 4.4      | 仪器的灵敏度和电路中的热噪声  | 151        |
| § 4.5      | 昂萨格倒易关系         | 154        |
| § 4.6      | 福克尔-普朗克方程       | 157        |
| 例题四        |                 | 167        |
| 习题四        |                 | 171        |
| <b>第五章</b> | <b>非平衡态统计简介</b> | <b>174</b> |
| § 5.1      | 偏离平衡态的物质        | 174        |
| § 5.2      | 分子的碰撞机制         | 176        |
| § 5.3      | 玻尔兹曼方程          | 180        |
| § 5.4      | $H$ 定理和细致平衡原理   | 184        |
| § 5.5      | 输运过程的弛豫时间近似法    | 189        |
| § 5.6      | 输运过程的动理论        | 196        |
| 例题五        |                 | 207        |
| 习题五        |                 | 211        |

|                     |     |
|---------------------|-----|
| 第六章 相对论统计和分数统计..... | 214 |
| § 6.1 相对论统计 .....   | 214 |
| § 6.2 分数统计 .....    | 219 |
| 例题六.....            | 225 |
| 附录.....             | 230 |
| 后记.....             | 243 |

# Content

|                                                          |           |
|----------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. Fundamental principle of statistical physics</b>   | <b>1</b>  |
| 1.1 Statistical laws of macroscopic matter               | 1         |
| 1.2 Quantum properties of microscopic particles          | 4         |
| 1.3 Thermodynamic probability and Boltzmann relation     | 13        |
| 1.4 Liouville theorem                                    | 16        |
| Examples                                                 | 20        |
| Problems                                                 | 25        |
| <b>2. Equilibrium statistical theory</b>                 | <b>28</b> |
| 2.1 Ensemble distribution                                | 28        |
| 2.2 Relations between statistical ensembles              | 36        |
| 2.3 Method of the grand canonical distribution           | 39        |
| 2.4 Method of the most probable distribution             | 42        |
| 2.5 Application field of Boltzmann statistics            | 48        |
| 2.6 Law of equipartition of energy                       | 50        |
| 2.7 Classical statistical theory of the perfect gas      | 54        |
| 2.8 the imperfect gas                                    | 60        |
| Examples                                                 | 64        |
| Problems                                                 | 70        |
| <b>3. Applications of equilibrium statistical theory</b> | <b>75</b> |
| 3.1 Heat capacity of gases                               | 75        |

|                                                                      |         |
|----------------------------------------------------------------------|---------|
| 3.2 Heat capacity of solids .....                                    | 84      |
| 3.3 Paramagnetic substances .....                                    | 91      |
| 3.4 The photon gas .....                                             | 95      |
| 3.5 The boson gas .....                                              | 99      |
| 3.6 The fermion gas .....                                            | 104     |
| 3.7 High-temperature or high-density substances .....                | 109     |
| 3.8 Interacting systems .....                                        | 117     |
| Examples .....                                                       | 123     |
| Problems .....                                                       | 131     |
| <br><b>4. Fluctuations</b> .....                                     | <br>140 |
| 4.1 Quasi-thermodynamic theory of fluctuations .....                 | 140     |
| 4.2 The correlation function .....                                   | 143     |
| 4.3 Brownian motion .....                                            | 148     |
| 4.4 Accuracy of measurement and thermal noise .....                  | 151     |
| 4.5 Onsager reciprocal relations .....                               | 154     |
| 4.6 Fokker-Planck equation .....                                     | 157     |
| Examples .....                                                       | 167     |
| Problems .....                                                       | 171     |
| <br><b>5. Brief Introduction to non-equilibrium statistics</b> ..... | <br>174 |
| 5.1 Matter out of equilibrium .....                                  | 174     |
| 5.2 Mechanism for collisions between molecules .....                 | 176     |
| 5.3 Boltzmann equation .....                                         | 180     |
| 5.4 H-theorem and detailed balance .....                             | 184     |
| 5.5 The relaxation time approximation in<br>transport problems ..... | 189     |
| 5.6 Kinetic method in transport problems .....                       | 196     |
| Examples .....                                                       | 207     |



|                                                                   |            |
|-------------------------------------------------------------------|------------|
| Problems .....                                                    | 211        |
| <b>6. Relativistic statistics and fractional statistics .....</b> | <b>214</b> |
| 6.1 Relativistic statistics .....                                 | 214        |
| 6.2 Fractional statistics .....                                   | 219        |
| Examples .....                                                    | 225        |
| <b>Appendices .....</b>                                           | <b>230</b> |
| <b>Afterword .....</b>                                            | <b>243</b> |

## 第一章 统计物理学的基本原理

### § 1.1 宏观物体的统计规律

统计物理学是从物质的微观结构出发,即从组成它们的原子、分子等微观粒子的运动及其相互作用出发,去研究宏观物体热性质的科学。力学上研究粒子和粒子组的运动,可以根据初始条件求解其运动方程来进行。但一个宏观物体是由大量微观粒子组成的,比如,1摩尔气体就含有大约  $6 \times 10^{23}$  个分子,理论上求解数目如此巨大的运动方程和实验上确定这么多粒子的初始条件都是不可能的。然而,尽管从物质微观结构的角度来看,宏观物体是相当复杂的,但经验和事实均告诉我们,宏观物体的热性质却遵从确定而简单的规律。这种规律虽然以宏观物体存在大量微观粒子为先决条件,但又决非其个别运动的简单机械的累积。它们是由于大量自由度的出现而导致的性质上全新的规律性。比如,气体对容器壁的压强是气体分子对器壁碰撞的结果。单个分子在碰撞瞬间动量发生改变而对器壁产生冲力。单位时间、单位面积器壁所受到的大量气体分子的平均冲量便是气体对容器壁的压强。虽然单个分子施于器壁的压力由于其运动的无规则性是涨落不定的,但大量分子对器壁碰撞的平均效果,即气体的压强却是完全确定的,遵守气体的状态方程。

统计物理学认为,所有宏观上可观测的物理量都是相应微观量的统计平均值。这句话在数学上可以表述为:若一个系统有  $n$  个

微观状态,每个微观状态出现的几率是  $\rho_i$ ,那么一个微观量  $u$  的统计平均值

$$\bar{u} = \sum_{i=1}^n \rho_i u_i \quad (1.1.1)$$

即宏观上所测量到的值。统计物理学的一个基本任务就是确定任何依赖于热力学系统微观状态的物理量取不同值的几率(或统计权重)。在计算物理量的统计平均值时,为了方便起见,常引入一大群系统,它们有着相同的宏观条件,但处在不同的微观状态。所有这样的系统所组成的集合称为统计系综或系综。可见,系综是系统的集合,系综中每一个系统都是相同的。比如,如果我们研究的系统是某一化学纯的气体,那么系综中的每个系统就都是这同一种化学纯的气体;如果我们研究的系统是某两种气体的混合物,那么系综中每个系统就都是这同样两种气体的混合物。不同的只是系综中各个系统的微观状态不同。由此可见,(1.1.1)式所表述的微观量对系统一切可能的微观状态的平均值也可以理解为微观量对系综的平均值。所以,微观量的统计平均值就是它的系综平均值,而系统按微观状态的分布函数(即几率  $\rho$ )就是系综的分布函数。

由于统计物理学给出的只是表征宏观物体性质的物理量的平均值,因此,在某一个时刻观测到的值与平均值之间有可能存在偏差。我们把它叫做这个量的涨落或起伏。显然,一个量  $u$  的线性偏差的平均值为零:

$$\overline{(\Delta u)} = \overline{(u - \bar{u})} = \bar{u} - \bar{u} = 0 \quad (1.1.2)$$

所以,作为偏差大小的量度,我们应该取二次偏差的平均值(均方涨落)。于是

$$\overline{(\Delta u)^2} = \overline{(u - \bar{u})^2} = \overline{u^2 - 2u\bar{u} + \bar{u}^2} = \overline{u^2} - \bar{u}^2 \quad (1.1.3)$$

上式表明,一个量的均方涨落等于这个量平方的平均值与其平均

值平方的差。为了真实地描写一个表征宏观物体性质的物理量实际涨落的程度,更有意义的是这个量的相对涨落,即

$$\frac{\sqrt{(\Delta u)^2}}{\bar{u}} \quad (1.1.4)$$

可以证明,一般情况下,一个表征宏观物体的物理量相对涨落的大小与此宏观物体所含粒子数  $N$  的平方根倒数同数量级

$$\frac{\sqrt{(\Delta u)^2}}{\bar{u}} \approx \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (1.1.5)$$

由此可见,物理量的相对涨落随着其所表征的宏观物体的尺寸增加而迅速减少。比如,对 1 摩尔物质

$$N \approx 10^{23}$$

$$\frac{\sqrt{(\Delta u)^2}}{\bar{u}} \approx 10^{-11} \quad (1.1.6)$$

这个值是极其微小的。这就是为什么在充分长时间间隔内,实验上观察到的任何一个表征宏观物体的物理量实际上都是常数(等于它的平均值),而极少表现出任何明显偏差的原因。所以,统计物理学给出的规律是完全可靠的。

在对一个物理量求平均时,通常有两种方法:一种方法是在一个相当长的时间间隔内观测宏观物体,追踪表征它的物理量随时间的变化,这就是时间平均的方法。这时

$$\bar{u} = \lim \frac{1}{T} \int_0^T u dt \quad (1.1.7)$$

另一种方法就是在某一时刻同时考虑由大量构造相同的系统组成的集合,这就是系综平均的方法((1.1.1) 式)。在对这两种平均的关系或等效性的看法上,主要有两个观点。一个观点认为<sup>①</sup>,实际

---

① L.D. Landau and E.M. Lifshitz. Statistical Physics, Pergamon, Oxford, 1958

的宏观物体与周围环境或多或少总有某种联系,不可能绝对孤立。外界的任何扰动虽然在宏观上很难察觉,但会影响它的微观状态。每次观测时间即使在宏观上很短暂,在微观上却仍相当长。在此时间间隔内,物体微观状态已发生成千上万次变化,不存在严格意义上的时间平均。所谓时间平均其实就是系综平均。另一种观点认为<sup>①</sup>,理想的孤立系统,不论初始条件如何,经过充分长时间后将历经一切允许的微观状态(各态历经假说)。由此推得,微观量的长时间平均值等于其系综平均值。这样便能仍以力学规律为出发点过渡到统计物理学的系统理论。不过,有关各态历经假说的一般性证明尚未真正解决。

同样使人感到困惑的是,由于力学定律的时间对称性,力学过程都是可逆的;但从熵增加原理我们知道,发生在宏观物体中的绝热过程却可能是不可逆的。实际上,自然界所观察到的自发过程大多是不可逆的。那么,这种不可逆性究竟起源何在?虽然从玻尔兹曼时代开始人们就一直在寻求它的答案,可惜至今也未能找到令人信服的理由。作为一本教科书,本书并不打算在那些有关统计物理学基本原理或假设方面有争议的地方去探赜索隐,尽管它们都是饶有兴趣的,而只是将注意力放在理论的基本研究方法及应用上。

## § 1.2 微观粒子的量子属性

当研究尺寸为原子大小的物体性质时,人们发现经典理论往往与实验结果存在明显的矛盾。这样小的物体(微观粒子)表现出一种人们不可能用通常想象来理解的行为,即它的量子属性<sup>②</sup>。系统讲

---

① R. Jancel. Foundations of Classical and Quantum Statistical Mechanics, Pergamon, Oxford, 1963

② 实际上,量子效应在有些宏观现象中也可明显表现出来,如超导。

述物质的量子性属于量子力学范畴,我们在此仅作一扼要叙述。

### 一、微观粒子的波粒二象性

在经典理论中,物质存在有两种形式:粒子和波。粒子是定域在空间中的某一实体,有一定的轨道;而波却连续分布在空间中,可以产生干涉和衍射。粒子和波是截然不同的,“非此即彼”。但在微观世界,粒子和波却是一个统一体,“亦此亦彼”。比如,光是一种电磁波,然而在光电效应中,它却表现出粒子性,称为光量子或光子。又比如电子,它是一种实物粒子,然而当电子束照射在晶体上时却能显示衍射花样,表现出波动性,是一种物质波。微观粒子这种同时具有波动和粒子双重性的特点称为微观粒子的波粒二象性。波有波长( $\lambda$ )和频率( $\nu$ ),粒子具有能量( $E$ )和动量( $p$ )。它们通过下式相联系:

$$\begin{aligned} E &= h\nu = \hbar\omega \\ p &= \frac{h}{\lambda} = \hbar k \end{aligned} \quad (1.2.1)$$

式中: $h = 6.623 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$  为普朗克常数,  $\hbar = h/(2\pi)$  为约化普朗克常数,  $\omega = 2\pi\nu$  为角频率,  $k = 2\pi/\lambda$  为波数。(1.2.1) 式叫做德布罗意关系。

### 二、测不准原理

在经典理论看来,任何物理量原则上都能以任意精确度测定。但对微观粒子,情况却并非如此,有些物理量就不可能同时精确确定。这些量不能同时测定并不根源于测量仪器,而是根源于物质结构本身。其中最典型的便是,粒子不可以同时具有精确确定的位置和动量。如果同时测量粒子的坐标和动量的精度分别为  $\Delta q$  和  $\Delta p$ ,那么

$$\Delta q \Delta p \cong \hbar \quad (1.2.2)$$

上式叫做测不准关系式①。

### 三、波函数、算符和薛定谔方程

在经典力学中,一个物理系统的状态可以用它在某一时刻的位置和速度来描写。只要给定初始条件(初始位置和初始速度),它以后所有时刻的行为就都由牛顿运动方程确定。对于微观世界,由于粒子的波粒二象性和测不准关系的存在,这样的描写原则上是不可能的。微观世界的量子理论导致了对物质运动一种完全不同的描写。在量子力学的数学表述中,有几个基本假定:

#### 1. 量子系统的状态用波函数描写

一个量子系统的状态(量子态)由一个单值、连续、有界、一般是平方可积的函数  $\Psi(q, t)$  描写( $q$  为此系统所有粒子的坐标,  $t$  为时间),此函数模平方代表系统在空间的几率分布。 $\Psi$  称为该系统的波函数。

#### 2. 量子系统的力学量用算符表示

某一标志此系统状态的力学量  $f$  在量子力学中用一个相应的线性、一般为厄米的算符表示。一个给定物理量的取值由本征方程

$$\hat{f}\Psi_n = f_n\Psi_n \quad (1.2.3)$$

确定②。 $f_n$  称为  $\hat{f}$  的本征值,  $\Psi_n$  称为本征函数。量子力学理论认为,测量一个力学量所有可能出现的值都应是相应此力学量算符的本征值。如果对某一个本征值,存在一个以上线性无关的本征函数,则称它们是简并的;属于同一个本征值的所有线性无关的本征函数的个数叫做它的简并度。与经典力学中力学量具有的连续值不同,  $f$  的本征值可能是连续的值域(连续谱),也可能是一组分立的数值(分立谱),这时我们称它的取值是量子化的。力学量  $f$  在状态  $\Psi$  中的平均值定义为

①  $\cong$  表示数量级上相等。

② 在量子力学中,字母上方标记  $\hat{\phantom{x}}$  表示力学量算符。

$$\bar{f} = \int \Psi^* \hat{f} \Psi dq \quad (1.2.4)$$

在量子力学中,两个最基本的算符是坐标与动量所对应的算符

$$\hat{q} = q \quad \hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q} \quad (1.2.5)$$

一般地,对于经典力学中任何能表示成关于坐标与动量函数的力学量,我们只要将其中  $p$  用  $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}$  代替便可以得到量子力学中相应力学量的算符

$$\hat{f}(q, p) = f\left(q, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}\right) \quad (1.2.6)$$

### 3. 量子系统的运动由薛定谔方程确定

描写量子态的波函数  $\Psi$  随时间的变化满足

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \hat{H} \Psi \quad (1.2.7)$$

此运动方程叫做薛定谔方程。式中  $\hat{H}$  是系统的哈密顿算符,它可由经典哈密顿量  $H$  表示式中以  $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}$  代替坐标  $q$  的每个正则共轭动量  $p$  而得到。若  $H$  不显含时间,利用分离变量法可以将  $\Psi$  中的时间变量和空间变量分离出来,从而有

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (1.2.8)$$

式中  $\Psi$  不含时间<sup>①</sup>,称为定态波函数。上式叫做定态薛定谔方程。这时,能量  $E$  有确定值。

## 四、几个具体例子

下面我们利用定态薛定谔方程研究微观粒子几种基本的运动形式。

### 1. 自由粒子

首先考虑一个自由运动的一维粒子。这时,经典哈密顿量可以

---

① 为简单计,这里  $\Psi$  用了与(1.2.7)式中相同的记号。



表示成:  $H = p^2/2m$ , 相应的量子力学中的哈密顿算符

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (1.2.9)$$

$$\text{定态薛定谔方程为} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi = E\Psi \quad (1.2.10)$$

这个二阶常微分方程的通解是

$$\Psi(x) = A e^{ikx} \quad (k = \pm \sqrt{2mE/\hbar^2}) \quad (1.2.11)$$

如果我们给粒子的运动附加上周期性边界条件, 即

$$\Psi(x+L) = \Psi(x) \quad (L \text{ 为周期}) \quad (1.2.12)$$

$$\text{那么,} \quad kL = \pm \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} L = 2n\pi \quad (1.2.13)$$

$$E = \frac{2n^2\pi^2\hbar^2}{mL^2} \quad (n \text{ 为正负整数}) \quad (1.2.14)$$

可见能量是量子化的。不过, 由于相邻能级间距很小<sup>①</sup>, 一般仍可做连续谱处理。我们很容易将上述讨论推广到三维情形。这时, 定态薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi = E\Psi \quad (1.2.15)$$

利用分离变量法可以将这个方程分解成三个方程, 其中每一个都具有与(1.2.10)式相似的形式。因此, 粒子的能量也可以表示成三项之和, 其中每一项都具有与(1.2.14)式相似的形式, 即

$$E = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m} \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \quad (1.2.16)$$

给定了  $n_x, n_y, n_z$ , 便给定了粒子的波函数或它的量子态。这种用来刻画量子态的参数称为量子数<sup>②</sup>。

① 这里, 每个分立的能量又叫能级。

② 一般说来, 当粒子具有  $f$  个自由度时, 其运动状态由  $f$  个量子数描述。由于用来刻画量子态的量子数的取值通常是分立的, 我们也常称相应量子态是分立的。