内蒙古大学教材丛书

高等统计力学导论

梁希侠

内蒙古大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

高等统计力学导论/梁希侠编著. —呼和浩特:内蒙古大学出版社,2000. 3

ISBN 7－81074－062－8

Ⅰ.高… Ⅱ.梁… Ⅲ.统计力学 Ⅳ.0414.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 08662 号

书　　名	高等统计力学导论
著　　者	梁希侠
责任编辑	王志平
封面设计	赵齐坤
出　　版	内 蒙 古 大 学 出 版 社 呼和浩特市大学西路 235 号(010021)
发　　行	内 蒙 古 新 华 书 店
印　　刷	内蒙古地矿局地图印刷厂
开　　本	880×1230/32
印　　张	10.75
字　　数	300 千字
版　　期	2000 年 3 月第 1 版 2000 年 3 月第 1 次印刷
标准书号	ISBN 7－81074－062－8/O・5
定　　价	20.00 元

前　　言

本书的雏形是笔者为理论物理、凝聚态物理两专业硕士研究生讲授“量子统计与多粒子理论”的讲义.经过在十几年授课过程中的不断修改、补充,形成了今天这个本子,终与读者见面.

统计物理学是现代物理的重要组成部分.我国学位制度建立伊始,“量子统计与多粒子理论”就被确定为理论物理专业硕士生的学位课.其内容主要包括量子统计物理的基本理论和统计物理中的格林函数方法两大部分,又统称为“高等统计物理”.由于研究方向、学生状况、师资力量等诸多因素的不同,国内各校对“高等统计物理”课的教学安排模式各异.归纳之,大体可分为两类:一类是将上述内容分设为“量子统计”、“多粒子理论”(或“统计物理中的格林函数”)两门课程.这种模式安排的内容

和学时较多，涉及一些专题，从不同的侧重点对部分内容提出稍高要求，供不同研究方向的学生选择；另一类则是将两部分内容合为一门课程讲授，所用的总学时较少，适应面亦宽，多着重基础知识教学．目前我国国内出版的高等统计物理教学用书不多，适用于上述后一种教学计划的则更少．笔者讲授这门课程采用了合二而一的教学计划，本书也正是为这种模式的需要而编写的．同时，我们也希望本书能为需要通过自学而获得相应知识的朋友提供一个简明的读本，为从事物理学和现代应用技术研究的实际工作者提供一本便于翻阅的参考书．

全书分为三编，共十章，可安排 72 学时讲授．第一编包括四章，系统地阐述量子统计力学的基本理论．从经典到量子，着重于量子体系，以微正则系综为基本假设，进而导出正则、巨正则系综，较为完整系统地建立统计力学的系综理论．随之，再将给出的理论分别应用于理想气体和非理想气体，讨论涉及玻色、费密和玻尔兹曼统计的若干最典型的实例．例如，金属和白矮星中的电子气、电子系的磁性质、玻色凝结、非理想气体的物态方程等问题．结合这些问题，将介绍经典和量子的集团展开、达尔文—否勒法和变分原理等一些基本或常用的方法．

第五、六两章合为第二编，集中讨论相变理论．二十世纪下半叶，特别是近二十年来，统计物理学的理论和研究方法有了很大的进展．以威尔逊为代表的一批学者所发展的重整化群理论从根本上改变了相变理论研究工作长期徘徊之局面．同时，这个理论还应用到如多体论、混沌、无序系、分形等物理学的其它领域．本编将在讨论连续相变传统理论的基础上，围绕临界指数的

计算，介绍标度律和重整化群理论.

最后四章构成本书的第三编，讲述统计物理中的量子场论方法，即格林函数理论.作为量子场论的预备知识，首先简要地介绍二次量子化方法.在此基础上，分别就零温和有限温度情形引入描述粒子传播特征的格林函数，并阐明其物理意义.为了实现格林函数的计算，还将证明维克定理，给出费曼图、戴逊方程等多粒子理论的重要概念，介绍简化计算的各种重整化方法.本编的目的旨在使读者对多体系的格林函数理论有一个基本的了解，为进一步学习和运用这一理论奠定基础.基于这样的考虑，内容仅限于单粒子格林函数，更多的应用实例也没有涉及.

根据研究生课程安排的实际情况，本书讨论的范围仅限于平衡态统计，没有涉及关于非平衡态(或者说不可逆过程)的理论.事实上，非平衡统计物理在近二十多年来同样取得了很多令人瞩目的成就，以致于使她本身已经形成一门内容非常丰富的独立的课程.

作为一本"导论"，本书的写作多着墨于基本理论和基本方法.取材限于量子统计力学和格林函数理论的最基本内容，体系力求统一完整，文字尽量简明易读.作为一本基础教程，本书没有触及更多的应用专题，只是适当选择一些典型例子，验证、说明、演示所讲述的理论，以求通过剖析实例来加深概念理解，促进方法掌握.为了便于阅读和自学，在本书的撰写中注意了理论的自洽、概念的规范、符号的统一.同时，我们还适度降低书的起点，以拓宽其读者面.

阅读本书只需熟悉热力学理论，掌握量子力学基本知识，了

解统计物理的初等概念.当然,基本的微积分和概率论知识对于学习统计力学也是不可或缺的.上述这些背景,对于物理类本科专业的毕业生来说是不言而喻的.

限于水平,囿于涉猎,书中错误与缺欠定不鲜见,敬请读者提出宝贵意见.如果这个本子能为读者温习或自学本课提供一点参考,为进一步学习统计力学的有关专题和在工作中应用这门学科的基本方法略有“导论”作用,笔者将十分欣慰.

本书的前身曾作为试用讲义于1986、1990年两次印刷,幸得好评。张渝生、孙震同志为讲义的最初印刷做了大量工作,班士良同志在参与教学实践的同时,为本书的编写提出很多宝贵意见,并为胶版讲义绘制了全部插图.对此,笔者表示衷心的感谢.

本书的出版得到内蒙古大学出版基金的资助,专此鸣谢.

在本书的编写、试用和出版过程中,还得到很多同仁的帮助,在此一并致谢.

梁希侠

1999年12月

第一编

统计力学的基本理论

第一章
经典统计系综理论

研究热现象的理论可分为宏观与微观两类.宏观理论即热力学,是一种唯象理论.它以根据大量实验事实总结出的基本热力学定律为基础.这些定律主要有三条,即所谓热力学三大定律.它们描述了宏观热现象所遵从的基本规律,其正确性直接或间接地被长期的实践和无数实验事实证实.热力学从这些定律出发,通过演绎推理获得结论,从而解释自然界发生的热现象和实验观测结果,预测新的物理和化学现象.热力学理论是一种普遍正确的理论,但它不能预言具体物质的性质.

关于热现象的微观理论是统计物理学.运用统计物理理论不仅能够得出热力学的一般定律,而且可以导出特定体系的具体热力学函数.与描述热现象的唯象理论"热力学"相比,"统计物理学"是更深刻地揭示宏观热现象之运动本质的理论.通常,人们习惯地将以宏观体系与时间无关的性质,即平衡态或经历可逆过程时的现象为主要研究对象的统计物理理论称为统计力学.作为一本统计力学的简明教程,本书主要介绍描述平衡态的理论.关于描述体系性质随时间变化的非平衡态理论,通常在另外的课程中专门讲授,这里不准备涉及.

统计物理学将宏观体系视为由大量粒子组成的力学系,用几率论分析这种力学体系的运动状态,由统计规律性得出其宏观性质.至于对于力学体系运动状态的描述,根据不同情况,可以分别采用经典力学和量子力学.基于这种对力学运动描述方式的不同,统计力学的理论可分为经典统计理论和量子统计理论.我们知道,经典力学是量子力学的极限情形.所

以，经典统计力学也是量子统计力学的经典极限.本书主要讨论量子统计力学.事实上，从“统计”的角度来看，两种理论并无本质的不同.为了便于理解，在介绍统计力学的量子理论之前，回顾经典统计力学的基本知识是有益的.

§1.1 热力学的基本定律

统计力学由最简单的基本假设出发，推演出物体系的热学性质.其正确性首先由实验总结出的热力学定律给于证实.由于这些定律和方程将被后面章节反复引用，我们不妨先简要罗列于此.

1.热力学定律

热力学的主要理论基础是实验总结出的三个定律.现分别加以叙述.

热力学第一定律即能量守恒定律，可以表述为：永动机(或称第一类永动机)是造不成的.

用 E 表示物系内能，用 $đQ$ 表示某微过程中物系由外界吸收的热量，用 $đW$ 表示外界对物系作的功，热力学第一定律便可表述为如下数学公式：

$$dE = đQ + đW. \tag{1.1.1}$$

热力学第二定律给出了过程进行的方向.这一定律有多种表述方式，此处不拟赘述.简单地说，就是：第二类永动机是造不成的.第二类永动机即从单一热源吸热，使之完全变为有用功而无其它影响的热机.这一定律引出一个名曰熵的态函数，记作 S，利用熵的概念，第二定律又可表述为如下数学形式

$$dS \geqslant \frac{đQ}{T}, \tag{1.1.2}$$

其中等号为可逆过程.

为简单起见，我们考虑由两个独立参数描述的均匀系.外界对物体系只作压缩功，即

$$đW = -PdV.$$

将第一定律代入，对可逆过程则有：

$$TdS = dE + PdV. \tag{1.1.3}$$

这里，T、P 和 V 分别是物系的温度、压强和体积.(1.1.3)是热力学的基本微分式.

热力学第三定律指出：绝对温标的零度不可达到.或者说：不能通过有限的手续将物体系的温度降至绝对温标零度.这一定律还可用能斯脱(Nernst)定理来表述，其数学形式是：

$$\lim_{T\to 0}(\Delta S)_T = 0, \tag{1.1.4}$$

即处于平衡态的凝聚系等温熵变随绝对温度趋零而趋于零.由此可以定义绝对熵(以绝对零度为零点的熵)，从而使熵的数值完全确定.

2.热力学势

为了便于计算热力学函数，进一步研究宏观体系的热力学性质，热力学中引入了“热力学势”的概念.热力学势的概念颇有几分类似于力学中弹簧的势能，亦如电学中的电势能.我们可以这样理解：热力学系也储存着某种“势能”，释放这种“势能”可以作功.这些“势能”可以用多种不同的热力学函数描述，我们称这些函数为热力学势(或称特性函数).取不同的独立变数组合(即不同的约束形式)，对应着不同形式的热力学势.只要获得热力学势与相应独立变数间的函数关系，便可通过微商求得所有热力学函数.最常用的热力学势如：内能 E、焓 H、自由能 F、吉布斯函数 G 和巨势 Ω(广势函数).

描述简单均匀系的热力学公式(1.1.3)可以推广到粒子数可变的开放系.将粒子数记为 N，化学势记为 μ，热力学基本微分方程则可写为

$$TdS = dE + PdV - \mu dN. \tag{1.1.5}$$

内能的微分式便可写成

$$dE = TdS - PdV + \mu dN. \tag{1.1.6}$$

由此易证 E 是以 S、V、N 为独立变数的热力学势.

定义焓

$$H \equiv E + PV. \tag{1.1.7}$$

代入(1.1.6)可得

$$dH = TdS + VdP + \mu dN, \tag{1.1.8}$$

可见 H 是以 S、P、N 为独立变数的热力学势.

如法炮制,可知

$$dF = - SdT - PdV + \mu dN, \tag{1.1.9}$$

$$dG = - SdT + VdP + \mu dN, \tag{1.1.10}$$

$$d\Omega = - SdT - PdV - Nd\mu. \tag{1.1.11}$$

以上各函数的定义是:

$$F = E - ST, \quad G = H - ST, \quad \Omega = - PV.$$

$F(T, V, N)$、$G(T, P, N)$和 $\Omega(T, V, \mu)$分别为自由能、吉布斯函数和广势函数.作为相应独立变数的函数,它们均为热力学势.

在以后的讨论中,我们将更多地用到 F、Ω 为热力学势的性质.

§1.2 微正则系综

1.统计系综

统计物理学依据的基本原理是:宏观量为相应微观量之统计平均.为便于实现"统计平均",建立了统计系综(以下简称系综)的概念.处于相同宏观条件的大量(极限情形为无穷多)完全相同且以一定几率处在各微观状态的力学体系的集合谓之统计系综.

在经典统计力学中,可以用相宇(相空间)描述系综的行为,它是以力学系所有广义坐标和广义动量作为分量的几何空间.相宇中的一点$(q_1, q_2, \cdots, q_s; p_1, p_2, \cdots, p_s)$代表 S 个自由度的力学系的一个微观态,以下简单地记为:(q, p).系综中每个力学系所处的微观态可用相宇中一点代表,这些点的分布即为系综的分布.

将 t 时刻力学系处在相宇中体积元 $d\Omega = dqdp$ 中的几率记为

$$dW = \rho(q, p, t)d\Omega, \tag{1.2.1}$$

其中 $\rho(q, p, t)$是系综的分布函数,它与时间 t 有关.当体系处于平衡态时,ρ 的表达式中不显含时间.

由力学系的微观状态确定的物理量称为微观量，它可以表示为力学系广义坐标和广义动量的函数.微观量 $u(q,p,t)$的统计平均由下式给出

$$\bar{u}=\int u\rho \mathrm{d}\Omega \Big/ \int \rho \mathrm{d}\Omega. \tag{1.2.2}$$

如果 ρ 满足归一化条件

$$\int \rho \mathrm{d}\Omega = 1,$$

平均值(1.2.2)便写成

$$\bar{u}=\int u\rho \mathrm{d}\Omega. \tag{1.2.3}$$

2.基本假设——微正则系综

统计力学的基本假设是:孤立系的系综在相宇中等能面上分布均匀.这就是说，孤立系处在各可能的微观状态之几率相同，因此又称为等几率假设.具有此种分布的系综称为微正则系综，相应的分布则称为微正则分布.

将力学系的哈密顿量记为 H(应当注意将它与上节的焓区别)，相宇中等能面的方程则为

$$H(q,p)=E(\text{常数}).$$

微正则系综的分布函数在等能面上为一常数，在等能面外为零.为便于数学处理，我们先将等能面开拓为一壳层，最后再令壳层的厚度趋于零，即

$$E \leqslant H \leqslant E+\Delta E. \qquad (\Delta E \to 0)$$

这样，微正则系综的分布可写为:

$$\rho(q,p)=\begin{cases} C, & E \leqslant H \leqslant E+\Delta E \qquad (\Delta E \to 0) \\ 0, & \text{其它情形} \end{cases} \tag{1.2.4}$$

式中常数 C 由归一化条件确定.(1.2.4)将等能面拓为能量壳层，这一壳层在相宇中的体积(相体积)为

$$\Gamma(E)=\int_{\Delta E} \mathrm{d}\Omega. \tag{1.2.5}$$

相应的归一化条件可写为

$$\lim_{\Delta E\to 0}\int_{\Delta E} C\mathrm{d}\Omega = \lim_{\Delta E\to 0} C\Gamma(E) = 1.$$

因此

$$C = \Gamma(E)^{-1}. \tag{1.2.6}$$

利用 δ 函数将(1.2.5)的积分开拓到整个相宇,即

$$\Gamma(E) = \int \delta(H - E)\mathrm{d}\Omega. \tag{1.2.7}$$

于是,微正则系综分布函数的表达式统一为

$$\rho(q,p) = \frac{\delta[H(q,p) - E]}{\Gamma(E)}. \tag{1.2.8}$$

微观量 u 的统计平均值为

$$\bar{u} = \int \frac{u\delta(H - E)}{\Gamma(E)}\mathrm{d}\Omega. \tag{1.2.9}$$

应当注意到,$\Gamma(E)$显然还应与物系的粒子数 N 和体积 V 有关,故应记为 $\Gamma(E,V,N)$.

3.热力学公式

系综分布确定后,原则上便可通过求统计平均的办法来计算各宏观量(即热力学函数),亦可导出描述热力学函数之间关系的热力学公式.

为了求热力学公式,让我们先规定熵.假定物系由两个相互有微弱作用的物系“1”和“2”组成,相应的参数各为(E_1, V_1, N_1)和(E_2, V_2, N_2).设两系的体积和粒子数不变,只交换能量.平衡时,两系最可几能量是 $\bar{E}_1$ 和 $\bar{E}_2$,且 $\bar{E}_2 = E - \bar{E}_1$.同时,将两系之相体积分别记为 $\Gamma_1(E_1)$和 $\Gamma_2(E_2)$.它们与物系相体积 $\Gamma(E)$之关系应为

$$\Gamma(E) = \Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E_2).$$

因为微正则系综在等能面上分布均匀,以致能量为 E_1 之几率应与物系在此条件下之相体积成正比,所以两系平衡时物系相体积应取极大值(几率最大),即满足条件

$$\left.\frac{\partial \Gamma(E)}{\partial E_1}\right|_{E_1=\bar{E}_1} = 0. \tag{1.2.10}$$

此式又可写为

$$\frac{\partial \Gamma_1(E_1)}{\partial E_1}\Gamma_2(E_2) + \Gamma_1(E_1)\frac{\partial \Gamma(E_2)}{\partial E_2}\frac{\partial E_2}{\partial E_1} = 0. \quad (E_1 = \bar{E}_1)$$

两边除以 $\Gamma(E)$，再用关系$\partial E_2/\partial E_1 = -1$ (因为 $E = E_1 + E_2$)，则有

$$\frac{\partial}{\partial E_1}\ln\Gamma_1(E_1)\bigg|_{E_1=\bar{E}_1} = \frac{\partial}{\partial E_2}\ln\Gamma_2(E_2)\bigg|_{E_2=\bar{E}_2}.$$

注意到两物系达到热平衡时温度相等的事实,很自然地得出结论

$$\frac{\partial}{\partial E}\ln\Gamma(E) = \beta(T).$$

$\beta(T)$是温度 T 的某个函数.将此式与热力学关系

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

对比,可将熵之统计物理表式规定为

$$S = k_B\ln\Gamma(E). \tag{1.2.11}$$

并有 $\beta = (k_BT)^{-1}$的关系.(1.2.11)称为玻尔兹曼(Boltzmann)关系,其中 k_B 为玻尔兹曼常数.

下面导出基本热力学关系.利用微正则系综的性质,有

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial \Gamma(E,V,N)}{\partial V}\\
&= \frac{\partial}{\partial V}\int\delta(H-E)\mathrm{d}q\mathrm{d}p\\
&= -\int\frac{\partial}{\partial E}\delta[(H(q,p)-E]\frac{\partial H(q,p)}{\partial V}\mathrm{d}q\mathrm{d}p\\
&= -\frac{\partial}{\partial E}\left[\Gamma(E,V,N)\left\langle\frac{\partial H}{\partial V}\right\rangle\right],
\end{aligned}$$

因此
$$\frac{\partial}{\partial V}\ln\Gamma = -\left\langle\frac{\partial H}{\partial V}\right\rangle\frac{\partial}{\partial E}\ln\Gamma - \frac{\partial}{\partial E}\left\langle\frac{\partial H}{\partial V}\right\rangle. \tag{1.2.12}$$

式中尖括号$\langle\cdots\rangle$表示系综平均.顺便指出,哈密顿量 H 除为坐标和动量的函数外,还应与同外力作功相联系的位形参数有关.例如,此处以 V 为位形参数.因为体积有限,物体系局域在体积 V 内.这相当于势能在体积边界处有无限大的跃变(无穷高势垒),因而 H 是与 V 有关的.

(1.2.12)式首项在 $N\to\infty$时为有限量(不趋于零),而第二项的数量

级是$(E/V)/E\propto 1/N\rightarrow 0$,可以略去.于是得

$$\frac{\partial}{\partial V}\ln\Gamma(E,V,N)=-\left\langle\frac{\partial H}{\partial V}\right\rangle\frac{\partial}{\partial E}\ln\Gamma(E,V,N),$$

即

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N}=P\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N}. \tag{1.2.13}$$

这里用到$-P$是与广义坐标V对应的广义力这一事实,即

$$P=-\left\langle\frac{\partial H}{\partial V}\right\rangle. \tag{1.2.14}$$

再定义

$$\mu=-T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V}, \tag{1.2.15}$$

并将$(\partial S/\partial E)_{V,N}=1/T$代入熵的全微分式

$$dS=\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N}dE+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N}dV+\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V}dN$$

便可得到§1.1的热力学基本微分公式

$$TdS=dE+PdV-\mu dN. \tag{1.2.16}$$

§1.3 正则系综

我们以上的讨论限于孤立系.这种系统不与外界作用,其能量、粒子数、位形参数均不会改变.孤立系的系综分布——微正则分布是整个统计物理学的基础.但是,这一分布的直接应用受到很大的局限.一方面,形如(1.2.8)和(1.2.9)的公式数学处理较为麻烦;另一方面,实际体系很难完全孤立,它们总是要和外界交换热量的.本节考虑一个最常用的系综:描述粒子数不变而能量可变的封闭系的系综——正则系综.

1.正则分布

对于封闭系的系综,我们有吉布斯(Gibbs)定理,即描述封闭系的系综之分布为正则分布:$\rho\propto e^{-\beta E}$.现导出之.

假定我们研究的封闭系与一个很大的"热库"热接触,两者组成孤立系.将封闭系记为"1",将大热库记为"2".与孤立系的总能量比较,两系交

换能量的相互作用能可以略去，故有 $E = E_1 + E_2$. 以下，我们用下标 1 和 2 来代表封闭系“1”和大热库“2”相应的量，无下标者为总孤立系之量.

封闭系的微观量 u_1 的统计平均值可以计算如下

$$\bar{u}_1 = \int u_1 \rho \mathrm{d}\Omega = \int u_1 \frac{\delta[H(q,p) - E]}{\Gamma(E)} \mathrm{d}\Omega$$

$$= \int u_1 \mathrm{d}\Omega_1 \int \frac{\delta(H - E_2)}{\Gamma(E)} \mathrm{d}\Omega_2$$

$$= \int u_1 \frac{\Gamma_2(E - E_1)}{\Gamma(E)} \mathrm{d}\Omega_1.$$

可以写为
$$\bar{u}_1 = \int u_1 \rho_1 d\Omega_1,$$

其中
$$\rho_1 = \Gamma_2(E - E_1)/\Gamma(E).$$

记 $\ln\Gamma(E) = \sigma(E)$，将 $\sigma(E)$ 展开只取一阶项，则有

$$\Gamma_2(E - E_1) = e^{\sigma(E - E_1)} \approx e^{\sigma(E) - \sigma'(E)E_1}$$

所以
$$\rho_1 = \frac{1}{\Gamma(E)} e^{\sigma(E) - \sigma'(E)E_1}.$$

省去下标 1，记 $e^{\sigma(E)}/\Gamma(E) = e^{-\psi}$，$\sigma'(E) = \beta$，便得到吉布斯正则分布

$$\rho = e^{-\psi - \beta H}, \tag{1.3.1}$$

微观量 u 的统计平均为

$$\bar{u} = \int u\rho \mathrm{d}\Omega. \tag{1.3.2}$$

式中 ψ 由归一化条件 $\int \rho \mathrm{d}\Omega = 1$ 确定，即

$$e^{\psi} = \int e^{-\beta H} \mathrm{d}\Omega.$$

定义配分函数

$$Q = \int e^{-\beta H} \mathrm{d}\Omega. \tag{1.3.3}$$

便有
$$\psi = \ln Q,$$

根据定义，ψ 和 Q 不仅应与 β 有关，而且也应与物体的位形参数 y_l 有关(这里 l 表示它是第 l 个位形变数). 位形变数最常见的一个特例是体积 V. 由 ρ 的推导过程看出，β 的意义与其在微正则系综中相同(见§1.2).