李政道讲义

统计力学

李政道 著

上海科学技术出版社

李政道讲义

统计力学

李政道　著

上海科学技术出版社

图书在版编目（CIP）数据

李政道讲义　统计力学/李政道编著. —上海：上海科学技术出版社，2006.11
ISBN978-7-5323-8449-5

Ⅰ.统…　Ⅱ.李…　Ⅲ.统计力学　Ⅳ.0414.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2006）第 036673 号

上海世纪出版股份有限公司
上 海 科 学 技 术 出 版 社　出版、发行
（上海钦州南路 71 号　邮政编码 200235）
新华书店上海发行所经销
上海新华印刷有限公司印刷
开本 787×1092　1/16　印张 13.25　插页 4
字数 190 000
2006 年 11 月第 1 版
2007 年 3 月第 2 次印刷
印数 1 501—2 750
定价 56.00 元

序

1979 年 5 月，我应中国科学院的邀请，在北京讲授粒子物理和统计物理两门课，听众有来自全国一百多个科研单位和高等院校的研究生、教师和科研人员，达数百人之多。为了使国内科研人员尽快地走到国际前沿，我用了大量的时间准备讲稿，并将原来应该在一年到两年讲完的课集中在两个月内讲完。粒子物理的部分讲课笔记已经整理成《粒子物理和场论》专著，并且分别出了英文版和中文版。统计物理的讲课笔记，我一直以为没有被整理成书。

最近，出乎我意料之外，中国高等科学技术中心和中国科学院研究生院的同事告知我，统计物理的部分讲课笔记在二十多年前，已以《统计力学》的书名出版。该书是由中国科学院研究生院陈崇光先生根据我的讲课手稿、讲课时的录像以及他本人的上课笔记整理而成的。可以想象，陈先生在整理的过程中，一定花费了大量的时间和精力。在此，我向陈先生表示深切的谢意。

由吉布斯(J. W. Gibbs)奠定的统计力学是一个优美的科学体系，它从一个最简单的“各相同相空间状态具有相同概率”的假定出发，能推导出形形色色的物理现象。它自身构成一门独立的学科，又是其他物理如粒子物理、凝聚态物理研究中不可缺少的工具。这本书是我学习研究统计力学的体会和结果，其中的部分内容也和当年我自己的研究成果有关。例如，第 1 章内的例子，白矮星临界质量的估计，来自于我的博士论文。

第 3 章,凝聚理论和合作现象,是建于我和杨振宁合作发表的两篇论文基础上写成的。(Statistical Theory of Equations of State and Phase Transitions. Ⅰ. Theory of Condensation. Phys. Rev., 87, 404 (1952); Ⅱ. Lattice Gas and Ising Model. Phys. Rev., 87, 410(1952).)

上面所述,均事隔年久。值此中国高等科学技术中心重新整理出版这本讲稿之际,我希望,此书尚能对读者学习和研究统计力学有所帮助。

李政道

2006 年 6 月

整理者前言

1979年李政道教授应我院之邀来北京为全国近千名学者和学生讲授"统计力学"及"粒子物理和场论"两门课。在近两个月的时间里，每天上午上课、下午讨论，中午还与听课学生一起吃饭、答疑。李先生花费了大量时间备课，其备课之认真和讲课的辛苦令人感动。这次讲课对帮助国内科学研究的恢复是十分及时和有益的。这两本书至今仍是很好的教科书。在李政道教授八十华诞之际，我们将此书重新整理出版以表示中科院研究生院几万师生对李政道教授的敬意和谢意，并以此献给他的八十华诞。

正如李政道先生在本书序中提到的，这本书是由中国科学院研究生院陈崇光教授根据李政道先生1979年在北京讲课的手稿等整理而成。值此重新出版的机会，我们专门与现居住在美国的陈崇光教授联系，但是一直没有联系上。我们只能在这里向他表示深深的谢意，感谢他此前为本书的出版所做的大量工作。本书这次重新排样后，我们请中国科学院研究生院张先蔚教授审读了样稿。张教授曾经在研究生院教授统计力学十余年，自己著有《量子统计力学》专著。她的审读确保了本次样稿的准确和完美。我们特向她表示衷心感谢。

这是一本具有李政道特色的统计力学专著。它凝聚了李先生在统计力学方面的治学结晶，自成体系。虽只有短短的四章，却几乎概括了统计力学的所有精髓。读者可以使用本书作为学习统计力学的入门教

材，也可以在使用别的教材时用它作为学习的参考和补充材料。李政道先生治学严谨，一切推导都从最基本假定出发的研究风格，在本书中得到充分的体现。

在统计力学方面为了使读者更加了解本书写作的背景，我们借此机会介绍李先生的有关成果。例如，第 1 章内的例子，白矮星临界质量的估计，来自于李先生的博士论文——计算白矮星的钱德拉塞卡极限。这篇论文证明了马沙克(R. E. Marshak)从白矮星应是富氢的这个假定出发得到的解是不稳定的。白矮星的氢含量应该是极小的。因此钱德拉塞卡极限是 $1.44\ M_{\odot}$，不是 $5.75\ M_{\odot}$。这一结果，确定了太阳一类恒星的后期才是白矮星，较重的超过 $1.44\ M_{\odot}$ 的就成为超新星至中子星，更重的可能成为黑洞。

整个第 3 章，凝聚理论和合作现象，是在李政道和杨振宁合作发表的两篇著名的统计力学论文基础上写成的。统计力学的最基本问题之一是相变问题。1937 年迈耶(J. E. Mayer, J. Chem. Phys., 5, 67(1937))在这个问题上取得了重要的进展，他的理论是从气相的热力学函数推出的。这个热力学函数通过位力展开在无限体积的极限下定义。在推导过程中，实际已经隐含了一个假定，即，相变对应于这些热力学函数的奇点。而液相可以通过它们的解析延拓获得。可是不久有文章发现，假使迈耶的相变理论是对的话，那么在该理论中液相的等温线在超过凝聚点后仍然是平坦的。这不能给出液相的正确的状态方程。

可是假使所有的液体(或固体)的状态方程不是气相的解析延拓，那液体、固体和气体有什么关系呢？这个问题的出现使得整个统计力学面临一个极基本的危机。他们的这两篇文章，从对迈耶的相变理论之成功和失败的深入分析出发，用严格的教学分析证明，在有限系统中，如何通

过取无限体积的极限，得到所有不同的相：气相、液相和固态相。但是，在无限体积极限中，对于一阶相变，每一个相不一定是其他相的解析延拓。同时，用具体的格点气体系统为例子，完善地阐述了这些结论的可靠性，从而完全解决了前面所提到的危机。

顺便提一下，这两篇文章的发表曾经引起爱因斯坦很大的注意，爱因斯坦还特地邀请了文章的两位作者到他的办公室。因此，李政道很荣幸地就这两篇文章和爱因斯坦讨论了很长的时间，在统计力学以及其他物理领域，受到了这位科学伟人的教诲和指导。对于一个青年物理学家来说，这是一个极不寻常的经历。

本次的整理，主要核对了科学名词的译法、重新编排了索引、统一了物理量符号的表示、改正了原整理稿中的差错，等等。由于李先生工作繁忙，这次整理稿的排样未经他本人审阅。但在中国高等科学技术中心研究人员的帮助下，上海科学技术出版社高度认真负责的工作保证了本书的顺利出版，在此向他们表示特别感谢。

中国科学院研究生院

2006 年 7 月于北京

目　　录

序

整理者前言

第 1 章　系综理论 …… 1

§1.1　基本假设 …… 1

§1.2　正则系综 …… 3

§1.3　巨正则系综 …… 16

§1.4　自由粒子系统 …… 23

§1.5　经典统计 …… 51

§1.6　非理想气体 …… 65

第 2 章　趋向平衡的过程 …… 75

§2.1　刘维尔定理和庞加莱周期 …… 75

§2.2　H 定理 …… 80

§2.3　埃伦费斯特模型 …… 82

第 3 章　凝聚理论与合作现象 …… 95

§3.1　体积有限系统的性质 …… 95

§3.2　容积为无限时的极限 …… 99

§3.3　相变 …… 107

§3.4　有序-无序转变、伊辛模型和格气 …… 113

§3.5 平均场近似 …… 121
§3.6 临界指数的标度假设 …… 129
§3.7 矩阵方法 …… 131

第4章 量子统计法 …… 166
§4.1 量子统计中的位力展开式 …… 166
§4.2 超流现象 …… 176

附录 证明迈耶第二定理 …… 180

习题 …… 190

索引 …… 196

参考文献 …… 202

第1章 系综理论

统计力学的研究目的,是对各种宏观系统的所有与时间无关的性质进行统计分析.我们主要讨论宏观系统平衡现象的理论,而非平衡态现象不是我们主要的研究对象.目前对非平衡态所取得的进展是发现过去的趋向平衡的理论不正确,纠正了一些错误,但问题并没有很好地得到解决.

平衡态系综理论是研究宏观系统已经达到平衡之后的各种热力学性质.

我认为统计力学是理论物理中最完美的科目之一,因为它的基本假设是简单的,但它的应用却十分广泛.

物理学的研究目的是探求自然界的基本原理,这种基本原理是简单的,其数学表达形式也不一定复杂,但其应用的领域一定很广泛.统计力学就具备这一特点.现在我们就从统计力学的基本假设开始.

§1.1 基本假设

设有一定体积的宏观系统,其哈密顿量是 $\mathscr{H}$,它的本征态(本征矢量)为 ψ,本征值为 $\mathscr{E}$(即能量),标准的量子力学本征值方程为:

$$\mathscr{H}\psi = \mathscr{E}\psi. \tag{1.1}$$

假如,考虑由 N 个相同粒子组成的宏观系统,每个粒子的质量为 m,而第 i 个粒子的动量用 $\boldsymbol{p}_i$ 表示.如动能用非相对论性的表达式,势能仅考虑粒子间的对相互作用,即势能仅与 r_{ij} 有关,则哈密顿量就是

$$\mathscr{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m} + \sum_{i>j} u_{ij}(r_{ij}). \tag{1.2}$$

在公式(1.2)中,求和号 $\sum\limits_{i>j}$ 表示对所有的粒子对数相加. 其中 N 是一个非常大的数目,它表示宏观系统.

假设我们只知道系统的总能量在 E 和 $E+\Delta E$ 之间,动量在 $\boldsymbol{p}$ 和 $\boldsymbol{p}+\Delta\boldsymbol{p}$ 之间,除此之外,我们并不知道到底系统处在哪个本征态上. 设用 Ω 表示所有符合特定条件下的本征态的总数. 显然 Ω 应是 $E,\ \Delta E,\ \boldsymbol{p}$ 和 $\Delta\boldsymbol{p}$ 的函数,即

$$\Omega=\Omega(E,\ \Delta E,\ \boldsymbol{p},\ \Delta\boldsymbol{p},\ \cdots). \tag{1.3}$$

现在我们要问:发现该系统处在这 Ω 个可能本征态中某特定本征态上的概率是多少?

答案是很简单的,如果我们不知道它在哪个状态上,我们可以假设它在每个态上的概率是相等的,即

$$P(\text{概率})=\frac{1}{\Omega}. \tag{1.4}$$

公式(1.4)就是统计力学平衡态的唯一基本假设.

我们以后将看到,就是这个基本假设,加上不同的哈密顿量就可使我们研究各种复杂系统的相变现象,如从固态到液态或从液态到气态的转化,以及超导等等.

应该指出,以上这个假设是任何统计问题所通用的. 因此,它也是一个相当普遍、自然的假设.

例如,掷骰子、打桥牌等游戏. 骰子有六个面,我们问某一特定面向上的概率是什么. 或问打桥牌时,人们随机地取出任何一张特定的牌的概率是什么. 很自然地回答,它们的概率分别为$\frac{1}{6}$和$\frac{1}{52}$.

那么到底掷骰子出现某一特定面的概率是否就是$\frac{1}{6}$呢? 这要取决于是否有人在骰子内捣鬼. 如果有人将骰子内充以水银,那结果就不会是$\frac{1}{6}$. 如果经过实际的投掷发现出现的概率与计算的结果不符,那一定有某些固定的条件未计入. 经过研究弄清这些条件后,再把它加进去,结果就相符合了.

到此为止,我们并未要求粒子的数目 $N\gg 1$, 只要求状态数 $\Omega\neq 0$.

以后我们将说明为什么要用到粒子数要足够多这个条件.

§1.2 正则系综

设 H 表示由 N 个相同粒子构成的非相对论性系统的哈密顿量

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m} + \sum_{i>j} u_{ij}(r_{ij}), \tag{1.5}$$

它的本征值方程是

$$H\psi_j = E_j\psi_j. \tag{1.6}$$

其中 ψ_j 是系统的第 j 个本征态,E_j 是相应的本征值. 其实,N 不一定是固定的. 如对光子来说,其数目是不固定的,哈密顿量也不是非相对论的. 在开始阶段可先来讨论固定粒子数和非相对论性的情形. 然后再推广到相对论情形.

我们的目标是求出系统的热力学函数,如亥姆霍兹自由能、吉布斯热力学势、熵等等.

这个问题的求解方法是:先想像由 M 个相同的系统组成一系综,每个系统均由 N 个相同的粒子组成,其哈密顿量为 H_1, H_2, H_3, …. 系统与系统间的热接触用线表示,表示可以交换热量. 由于各个系统是处在不同位置,因此是可以区分的. 如图 1.1 所示.

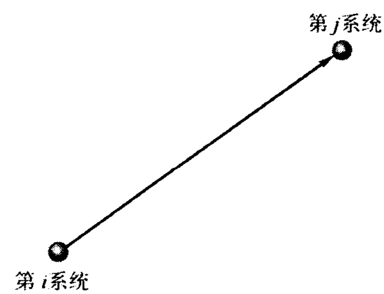

图 1.1

系综的总哈密顿量为 $\mathscr{H}$,它应该等于各个系统的哈密顿量之和再加上线的热交换对哈密顿量的贡献. 我们用“热交换项”表示这部分的贡献. 每个系统的哈密顿量 H_α 都是相同的,所以总的哈密顿量是:

$$\mathscr{H}(\text{系综}) = \sum_{\alpha=1}^{M} H_\alpha + \text{“热交换项”}.$$

系综的哈密顿量写成以上形式是所有进行统计问题者所熟知的.

通常掷骰子游戏是把时间延长、进行无数多次投掷求得其概率的.但是也可以把无数多同样的骰子分散给众人,让众人在相同条件下同时掷骰子(系综)来实现.这两种办法是一致的.因此,以上把许多同样的系统放在一起构成系综是进行统计的一个基本的方法.

正则系综是我们用来研究通常热力学系统与外界有热交换、但温度一定的情况.如图1.2中有热接触线的系统,只要每个系统足够大,在物理上就可使得热交换足够的小,以至于认为是完全可以被忽略的.但是,如果系统中只有几个粒子,就不可能有比系统本身小得可以被忽略的热交换项了.所以说只要是一个宏观系统,其热交换项就是完全可被忽略的.在这种条件下,系综的总哈密顿量就可写成各个系统的哈密顿量之和,系综的本征态就是各个系统本征态之积:

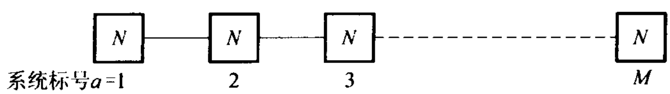

图 1.2

$$\mathscr{H}(\text{系综}) = \sum_{\alpha=1}^{M} H_\alpha, \tag{1.7}$$

$$\Psi(\text{系综}) = \prod_{\alpha=1}^{M} \psi_\alpha. \tag{1.8}$$

凡是符合以上条件的系综就是正则系综.正则系综是用来研究固定温度的系统的.要使系统的温度不变,就要和一个大热库相接触.在系综中这个热库就相当于除该系统外的其他全部系统之和.

正则系综给定后,假设只知道系综总能量为 $\mathscr{E}$,但并不知道某系统处在哪个态 ψ_j,我们要问,某系统处在 ψ_j 态上的概率是多少?

设 M_j 表示在 ψ_j 态上的系统数,E_j 表示第 j 个态的能量.显然,总的系统数

$$M = \sum_j M_j, \tag{1.9}$$

系综的总能量

$$\mathscr{E} = \sum_j M_j E_j. \tag{1.10}$$

尽管我们知道了总能量 $\mathscr{E}$ 和总的系统数 M，并且给定了一分布 $\{M_j\}$，但是各系统的状态仍然没有完全确定. 例如，已知有 3 个系统在 j_1 态，5 个系统在 j_2 态，但是到底哪 3 个系统在 j_1 态，哪 5 个系统在 j_2 态，还是不确定的. 很容易证明，对某一给定分布 $\{M_j\}$，系综的态数 Ω 为

$$\Omega = \frac{M!}{\prod_j M_j!}. \tag{1.11}$$

证明如下：

M 个系统所有不同排列的总数是 $M!$，但是在同一状态的系统之间的交换并不产生新的态，因此，应该把它们除去，于是(1.11)式得证.

现列举一简单的由三个系统构成的小系综为例加以说明，即 $M=3$.

(i) 如一个系统在 j_1 态，两个系统在 j_2 态，所以系综的态数 $\Omega = \frac{3!}{1!2!} = 3$.

(ii) 如有三个系统在 j_1 态，有 0 个系统在 j_2 态，所以系综的态数 $\Omega = \frac{3!}{0!3!} = 1$.

这些简例的结果是明显可见的. 同理，当 M 很大时也是正确的.

由此可知，尽管给定了 $\mathscr{E}$, M 和分布 $\{M_j\}$，系统的状态并不确定. 另一方面，如果仅仅给定了 $\mathscr{E}$ 和 M, $\{M_j\}$ 分布并不确定，我们要问，哪种分布 $\{M_j\}$ 的概率最大？根据(1.4)式的基本假设，每种分布概率应与所对应的态数 Ω 成正比，因为态越多，概率越大. 对分布概率求极大值，就是求 Ω 的极大值. 利用求微商的方法并考虑到(1.9)和(1.10)式对 M 和 $\mathscr{E}$ 给定的约束条件，要引入两个拉格朗日乘子 α 和 β. 所以极值的条件是

$$\frac{\partial}{\partial M_j}\ln\Omega - \alpha\frac{\partial\left(\sum_j M_j\right)}{\partial M_j} - \beta\frac{\partial\left(\sum_j M_j E_j\right)}{\partial M_j} = 0. \tag{1.12}$$

要准确计算概率就要要求系综中的系统数 M 很大，但系统本身不一定很大. 任何统计分析问题必须要重复非常多次同样的过程才能得到较正确的概率. 以掷骰子为例，掷骰子的次数越多，概率就越接近某一固定数. 这是做一切统计问题的方法，它并不是一个假设. 当 M 趋向无穷大时，相应地，各 M_j 也趋向无穷大. 对于 $M \gg 1$，可以用斯特林公式来近似

地代替阶乘:

$$M! = \left(\frac{M}{e}\right)^M \sqrt{2\pi M}\left(1+\frac{1}{12M}+\frac{1}{288M^2}+\cdots\right). \tag{1.13}$$

这一公式收敛得很快,即使 M 不很大也是一个很好的近似公式. 读者可以自行证明这一公式. 利用斯特林公式得到

$$\ln \Omega = M\ln M - M - \sum_j M_j \ln M_j + \sum_j M_j. \tag{1.14}$$

在对 $\ln \Omega$ 求偏微商时,有两种不同的方法. 一种方法是视 M 为固定. 另一种方法是视 M 为 M_j 的函数,因此也要对 M 求偏微商. 不过,所得的结果是一致的,只是 α 的值相差一个常数. 为简便计,我们采用 M 固定的方法,得出

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial M_j} = -\ln M_j, \tag{1.15}$$

$$\frac{\partial M}{\partial M_j} = 1, \tag{1.16}$$

$$\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial M_j} = E_j. \tag{1.17}$$

将以上(1.15)、(1.16)和(1.17)式代入(1.12)式得

$$-\ln M_j - \alpha - \beta E_j = 0, \tag{1.18}$$

即

$$\ln M_j = -\alpha - \beta E_j, \tag{1.19}$$

所以

$$M_j = e^{-\alpha-\beta E_j}. \tag{1.20}$$

(1.20)式表示在正则系综中,在系统数 M 给定和总能量 $\mathscr{E}$ 固定的条件下,系统处在第 j 态上的概率最大的分布. 式中出现了两个常数 α 和 β,以后对 β 的物理意义还要讨论.

定义 P_j 表示最大概率分布时,系统处在第 j 态的概率:

$$P_j \equiv \frac{M_j}{M} = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j}}. \tag{1.21}$$

定义 配分函数 $Q \equiv \sum_j e^{-\beta E_j}$. (1.22)

它表示各个状态的相对概率之和.在(1.21)式,配分函数是作为归一化因子出现的.

在求 P_j 时就消去了 α 因子,β 因子可以由系统的平均能量

$$E \equiv \frac{\mathscr{E}}{M} \tag{1.23}$$

来确定,

$$E = \frac{1}{Q}\sum_j E_j e^{-\beta E_j}. \tag{1.24}$$

这个等式给出一重要结果:在正则系综中,给定 E,而 M 趋向无限大时,P_j 和 β 与 M 无关.

下面再来证明,在给定系统的 H 和 E,当 M 趋向无穷大时,以上的概率最大分布就是真实的分布;换言之,涨落趋向于零.证明如下:

试考虑一函数

$$f \equiv f(M_j) \equiv \ln\Omega - \alpha\sum_j M_j - \beta\sum_j M_j E_j, \tag{1.25}$$

f 达到极值的条件为

$$\frac{\partial f}{\partial M_j} = 0. \tag{1.26}$$

达到极值时,$M_j = MP_j \equiv \overline{M}_j$,$P_j$ 与 M 无关.

而

$$\frac{\partial^2 f}{\partial M_j^2} = \frac{\partial^2 \ln\Omega}{\partial M_j^2} = -\frac{1}{M_j} < 0. \tag{1.27}$$

由于 f 的第二项和第三项均为 M_j 的一次式,故对 M_j 二阶以上的微商均为零.只剩下第一项取不为零的负值.这表明极值是稳定的.

f 对 M_j 每求一次微商,其分母就增加一个 M_j 因子.由于 $M \to \infty$,$M_j \to \infty$,所以高次微商很快地趋向零.

用泰勒级数把 $f(M_j)$ 在 $\overline{M}_j$ 附近展开:

$$f(M_j) = f(\overline{M}_j) + \sum_j \frac{\partial f}{\partial M_j}(M_j - \overline{M}_j) + \sum_j \frac{1}{2!}\frac{\partial^2 f}{\partial M_j^2}(M_j - \overline{M}_j)^2 + \cdots \tag{1.28}$$