

研究生前沿教材书系

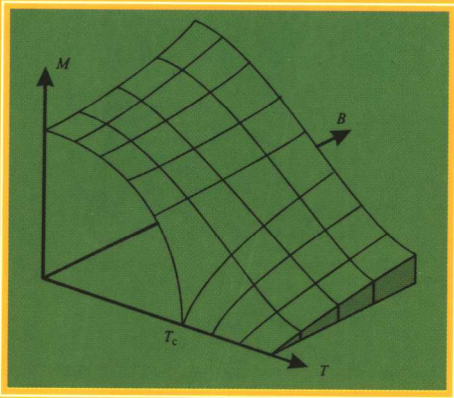
Topics in Statistical Mechanics

统计力学论题

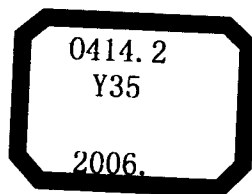
(英文影印版)

Brian Cowan

(Royal Holloway, University of London, UK)



復旦大學出版社



研究生前沿教材书系

Topics in Statistical Mechanics

统计力学论题

(英文影印版)

Brian Cowan

(*Royal Holloway, University of London, UK*)

復旦大學出版社

图书在版编目(CIP)数据

统计力学论题 = Topics in Statistical Mechanics/[英]科恩著.

—上海:复旦大学出版社,2006.11

(研究生前沿教材书系)

ISBN 7-309-05201-3

I. 统… II. 科… III. 统计力学-研究生-教学参考资料-英文
IV. 0414.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 121630 号

Topics in Statistical Mechanics

Brian Cowan

Copyright © 2005 by Imperial College Press

本书由(新加坡)世界科技出版公司 授权出版英文影印版

著作权合同登记号 图字:09-2006-682

统计力学论题

[英]B. 科恩 著

出版发行 复旦大学出版社 上海市国权路 579 号 邮编 200433

86-21-65642857(门市零售)

86-21-65118853(团体订购) 86-21-65109143(外埠邮购)

fupnet@fudanpress.com <http://www.fudanpress.com>

责任编辑 梁 玲

总 编 辑 高若海

出 品 人 贺圣遂

印 刷 浙江省临安市曙光印务有限公司

开 本 787×960 1/16

印 张 21.25

版 次 2006 年 11 月第一版第一次印刷

印 数 1—3 100

书 号 ISBN 7-309-05201-3/O · 373

定 价 35.00 元

如有印装质量问题,请向复旦大学出版社发行部调换。

版权所有 侵权必究

出版者的话

复旦大学出版社出版英文影印版《研究生前沿教材书系》，主要基于以下几点考虑。

1. (新加坡)世界科技出版公司以出版科技专著闻名于世,同我社已有 10 多年的友好交往。从 20 世纪 90 年代以来,尤其是 1995 年该公司并购了伦敦帝国学院出版社(Imperial College Press) 51% 的股份(近年已完成了 100% 的股份收购)之后,这两大出版机构在潘国驹教授的集中指挥下,充分发挥了编辑学术委员会的职能,使得出书范围不断拓宽,图书层次逐渐丰富,因此从中遴选影印图书的空间就更大了。再加上该公司在上海设有办事机构,相关工作人员工作细致,服务周到,给我们两个单位的合作交流带来极大的便利。

2. 研究生教育是创新人才培养的关键,教材建设直接关系到研究生科学水平和创新能力的培养。从 2003 年开始,我社陆续出版了 *Fudan Series in Graduate Textbooks* 这套丛书,国内的读者反响很好。但限于作者人力,这套丛书涵盖的学科和门类都较为不足。为此,我们想到再借助国外出版力量,引进一批图书作为硕士研究生的补充教材,(新加坡)世界科技出版公司与我社的合作,恰好提供了这样一个良好的机会。我们从该公司提供的大量近期书目中,遴选出 30 多本样书,经过专家审读后,最终确定了其中的 11 种作为首批《研究生前沿教材书系》影印出版。这 11 种图书的作者来自美、英、法、德、加拿大 5 个国家的 10 多所高校或研究部门,他们既是相关学科科研的领军人物,又是高年级本科生和研究生教学的杰出教授(详见各书的作者介绍)。各门教材既考虑到深入浅出的认知规律,又突出了前沿学科的具体应用,每本书都有充实的文献资料,有利于读者和研究人员深入探索。其中 6 本教材配有习题,

还包括一本具有物理背景的人员都需要了解的高级科普读物——《理解宇宙——从夸克到宇宙学》。

3. 为了有利于广大读者和图书管理、图书采购、图书销售人员的使用,特请龚少明编审为每本影印书编写出中文内容介绍和作者概况,并由他将 preface(序言)译成中文。序言是一本书的总纲,它涉及写作要旨、逻辑体系、内容特色和研读指导等等,我们将其译成中文至少有利于读者的浏览和选购,避免买书仓促带来的失误,毕竟英语是多数读者的第二种语言。

4. 原版书价格较贵,大大超出读者的购买能力,即使图书馆或大学资料室也会受到经费不足的制约。出版影印本的书价不到原价的十分之一,无疑会给需要这些书的研究生和图书馆带来真正的实惠,这也是(新加坡)世界科技出版公司与我们合作的目的之一。

5. 考虑到物理类图书是(新加坡)世界科技出版公司的第一品牌,我们首次引进的11本书,都属大物理的范畴。这一尝试如果得到读者和专家的认可,今后我们将陆续开辟其他学科的影印渠道。

欢迎读者批评指正,并提出有益的建议。

复旦大学出版社

2006年9月

内 容 简 介

伦敦地区的几所大学,在硕士研究生的最后一年,都要联合起来,通过网络教育的方式,给硕士生讲授几门统一的高级课程,本书就是其中的教程之一。本门教程在成书之前,作者已经系统地讲授了十多年,成书过程中又组织学生、同行和由出版社委派的专家一道,对书稿提出许多建议,然后再修改而成现在这个样子。

全书用一种统一的观点处理热力学和统计物理论题。第一、第二章分别讲述统计力学的方法论和理想体系的实际计算。其中差不多有一半内容属于本科期间已有的基础知识,但采用更高的、完全用统一的观点,看待热力学和统计力学。第三章非理想气体,重点讲述维里展开、配分函数、节流和状态方程。第四章相变,介绍相图、对称性、序参量、临界指数、标度理论、一级相变、二级相变、伊辛模型、朗道理论、铁电体、二元混合物、量子相变、平均场理论等等。这是全书的重点。第五章讲述涨落和动力学行为,重点是涨落的关联特性、布朗运动、朗之万方程和线性响应理论。各章末尾都安排一定数量的习题,习题解答可通过 <http://www.worldscibooks.com/physics/p365.htm/> 取得。

书后还有 4 个附录,便于读者应用时查取。

Brian Cowan

物理学教授,伦敦大学皇家 Holloway 学院物理系系主任。毕业于英国 Sussex 大学物理系,曾先后就职于诺丁汉(Nottingham)大学和巴黎(Paris)大学,致力于核磁共振(NMR)的理论和实验研究,著有 *Nuclear Magnetic Resonance and Relaxation*(Cambridge University Press, 1997)等著作。

序 言

David Goodstein……

路德维希·玻尔兹曼 1906 年自杀身亡,他毕生的大部分时光都在从事统计力学的研究工作。继续这项工作的保罗·厄仑菲斯同样于 1933 年自杀身亡。现在轮到我们来研究统计力学了。

也许小心谨慎地接近这一学科才是明智的。

写于 *States of Matter*, 1975, 纽约 Dover

统计力学与物理学的任何其他分支学科相比,更易受到方法论和表述问题的困扰。哲学家对概率的含义争论不休,尤其是对单一“事件”应用概率时尤甚。数学家则用回避物理解释的方法躲过了这一问题,他们只是简单地把概率作为由一系列规则所限定的“测量”。不过以这种方式脱离实际就不太适用于物理学了。对物理学家而言,概率和统计方法一直使他们非常苦恼。统计方法是造成玻尔兹曼自杀的因素之一,保罗·厄仑菲斯的自杀也可能出于这个原因。即使到了今天,量子力学中猜不透的谜也在于核心部位的概率在作祟。

统计力学中,数学家的操作方法是同 E. T. Jaynts True 的信息论方法相似的,这种方法经过几代杰出教育家的拼搏,已近完美,不过我承认这种方法并没有特别吸引人之处。当然这种方法或许只是得到结果的一种权宜之计,但是就我内心深处而言,还只是模糊的理解而已。真正理解是物理学家殚思竭虑的目标。相比之下, T. L. Hill 等学者的系综形式不但非常清晰而且物理含义明确。有人或许发现系综太形式化了,我却认为它十分迷人。

第二个结构问题是统计力学与热力学这门较老的学科的关系

问题。它们应当各自独立地发展呢还是用一种统一的办法来处理更好呢？朗道坚决支持后一种看法，我本人几乎被他的论据所征服。在大学本科阶段，这一哲学观点得益于 Reif 的重要阐释（他在伯克利物理丛书的《统计物理》一书中同样有此类解释）。这种观点很可能对当今职业物理学家中很多人的知识结构产生过重大的影响。这也必定为研究朗道和栗弗席茨的书奠定了理想的基础。但不管怎么说，经典热力学的重要性是毋庸置疑的。最重要的特征是模型与其结果无关。热力学的抽象形式多少有些令人生畏，的确，它的深层逻辑体系确实有些模糊不清。从 Zemansky 多次再版的热力学教科书中可以看到，热力学的逻辑体系逐步地转为 Carathéodory 的观点，那段时间里，经典热力学的逻辑结构已经相当清晰并经过 Callen 的条理化处理，但对大学本科水平的学生来说，要深入理解这种逻辑结构恐怕是不恰当的。

撇开深刻的哲学问题，接下来的另一个突出的问题，是要重新解决必然性的问题。在大多数英国大学里，本科生的课程压力越来越大，简直没有可能再插入完备的经典热力学和统计力学的课程。的确，伦敦的 Royal Holloway 大学就是这种情况。因此，把对四年级本科生的导介性材料同硕士生的学位课程（科学硕士或物理学硕士）合并在一起，就有利于把许多更加高级的素材纳入到学位课程的计划之中。

伦敦大学，King's, Queen Mary, Royal Holloway, 以及 University Colleges 一起，对科学硕士四年级课程组织联合教学，讲座地点就设在伦敦市中心。这当中的课程门类很多，许多课程都属于边缘学科。这样一来，就有可能更多地包括那些从传统的本科四年级学士学位课程中被排挤出来的素材。

本书就是一门适用于校际教学的统计力学课程，我在过去的十多年时间里，一直给硕士四年级学生讲授这门课。这种校际教学有其自身的挑战性。读完三年硕士课程之后，他们已经达到一个相似的标准和水平，都能理解第四年校际教学的课程了，尽管各所大学的侧重点和偏好会有所不同。热物理领域尤其属于这样的情形，其

原因正如前面几段文字所阐明的那样。正因为这一原因,这本教程中提供给学生的学习素材包括了很多“基本”的内容,当然表述的起点更高了。第一、第二章的一半左右内容,属于这种“基本”素材。

这本教程原先是一门“无纸教程”,当然学生可通过网站得到讲稿要点和其他学习资料。资料中包括讲课日程表、练习题等等,全部学生都可以在各自学校里,甚至在其他任何很远的地方下载这些资料。当我收到来自伦敦之外,甚至世界各地的学生要求索取习题解答(常常已到了截止期)并回答讲课要点上的疑问时,我简直处于四面楚歌的应急状态之中,当校园网的服务中断时更是如此,有时我发现有些 email 甚至气愤地责问,你们究竟把资料搁到哪里了?所以当帝国学院出版社(Imperial College Press)找到我,想考虑为这门教程出一本书时,我欣然答应了。这本书是集体成果,是来自学生、同事和帝国学院出版社委派专家的努力、听取建议、反复修改的结晶。

电磁学单位制是使学生在学习物理课时产生许多困难的原因。采用 SI 单位制之后,这类困难估计可以消除了,但阻力仍然存在。Kittel 的《固体物理》一书,有不少式子既有用高斯制的,也有用 SI 制的,似乎两种单位制混用也行。我几乎划一地全用 SI 制,尽管我对因此而引起 $B-H$ 的争论并不满意。不过读者会注意到,我用 M 表示总磁矩而不是单位体积的磁矩,我也承认将复动力学磁化率写成 $\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega)$,的确不同于更常见的复共轭形式。

我应当对许多人表示谢意,我的妻子 Louise,我的女儿 Abigail,她们对于沉醉于学术工作的丈夫和父亲已习以为常了,因为我经常不在她们身边,如果不是事实至少在精神上如此。我的老师 Michael Richards 和 Bill Mullin 鼓励我献身于物理学这一分支的工作。他们千方百计地为我钻研朗道和栗弗席茨的著作提供帮助。我也被他们著作的明晰和深刻所折服。在我早期的教学生涯中,我从 Roland Dobbs 和 Mike Hoare 那里学了很多,再后来, Bob Jones 在回答我的模糊不清的提问时,一而再、再而三地阐释了他的百科全书

式的统计力学知识。他耐心细致的方法常常有助于通过难题的讨论而建立起深厚的师生感情。此外, John Saunders 始终是我的忘年之交, 他持续不断地以各种方式鼓励我。除此之外, 我还要对许多学生表示感谢, 他们使我在教学上不断长进。他们的观察、质疑, 甚至是反对, 都有助于我在论证中消除混淆不清, 把自己的观点解释得更透彻。不管怎么说, 上面这些感谢并不推卸我在教学上的责任。差错、疏忽和过失, 责任完全由我来承担。

我以本书作为对父亲 Stanley Cowan 的纪念, 他于 1997 年 2 月故世。他是一位天才的工程师, 是一个特别有耐心的人。他忍受着疾病的痛苦, 尽量克制而不让亲人感受到他的痛苦。他坚信在求解问题中数学的威力, 他使我也遵奉了这一信条。他鼓励我多问为什么, 虽然我们之间有时也会有激烈的争论, 但他使我始终保持着一一种开放的心态。

Brian Cowan
2004 年 12 月

CONTENTS

<i>Preface</i>	v
1 The Methodology of Statistical Mechanics	1
1.1 Terminology and Methodology	1
1.1.1 Approaches to the subject	1
1.1.2 Description of states	3
1.1.3 Extensivity and the thermodynamic limit	3
1.2 The Fundamental Principles	4
1.2.1 The laws of thermodynamics	4
1.2.2 Probabilistic interpretation of the First Law	6
1.2.3 Microscopic basis for entropy	7
1.3 Interactions — The Conditions for Equilibrium	8
1.3.1 Thermal interaction — Temperature	8
1.3.2 Volume change — Pressure	10
1.3.3 Particle interchange — Chemical potential	12
1.3.4 Thermal interaction with the rest of the world — The Boltzmann factor	13
1.3.5 Particle and energy exchange with the rest of the world — The Gibbs factor	15
1.4 Thermodynamic Averages	17
1.4.1 The partition function	17
1.4.2 Generalised expression for entropy	18
1.4.3 Free energy	20
1.4.4 Thermodynamic variables	21
1.4.5 Fluctuations	21

1.4.6	The grand partition function	23
1.4.7	The grand potential	24
1.4.8	Thermodynamic variables	25
1.5	Quantum Distributions	25
1.5.1	Bosons and fermions	25
1.5.2	Grand potential for identical particles	28
1.5.3	The Fermi distribution	29
1.5.4	The Bose distribution	30
1.5.5	The classical limit — The Maxwell distribution	30
1.6	Classical Statistical Mechanics	31
1.6.1	Phase space and classical states	31
1.6.2	Boltzmann and Gibbs phase spaces	33
1.6.3	The Fundamental Postulate in the classical case	34
1.6.4	The classical partition function	35
1.6.5	The equipartition theorem	35
1.6.6	Consequences of equipartition	37
1.6.7	Liouville's theorem	38
1.6.8	Boltzmann's H theorem	40
1.7	The Third Law of Thermodynamics	42
1.7.1	History of the Third Law	42
1.7.2	Entropy	43
1.7.3	Quantum viewpoint	44
1.7.4	Unattainability of absolute zero	46
1.7.5	Heat capacity at low temperatures	46
1.7.6	Other consequences of the Third Law	48
1.7.7	Pessimist's statement of the laws of thermodynamics	50
2	Practical Calculations with Ideal Systems	54
2.1	The Density of States	54
2.1.1	Non-interacting systems	54
2.1.2	Converting sums to integrals	54
2.1.3	Enumeration of states	55
2.1.4	Counting states	56
2.1.5	General expression for the density of states	58
2.1.6	General relation between pressure and energy	59
2.2	Identical Particles	61
2.2.1	Indistinguishability	61
2.2.2	Classical approximation	62

2.3	Ideal Classical Gas	62
2.3.1	Quantum approach	62
2.3.2	Classical approach	64
2.3.3	Thermodynamic properties	64
2.3.4	The $1/N!$ term in the partition function	66
2.3.5	Entropy of mixing	67
2.4	Ideal Fermi Gas	69
2.4.0	Methodology for quantum gases	69
2.4.1	Fermi gas at zero temperature	70
2.4.2	Fermi gas at low temperatures — simple model	72
2.4.3	Fermi gas at low temperatures — series expansion	75
	<i>Chemical potential</i>	78
	<i>Internal energy</i>	80
	<i>Thermal capacity</i>	81
2.4.4	More general treatment of low temperature heat capacity	81
2.4.5	High temperature behaviour — the classical limit	84
2.5	Ideal Bose Gas	87
2.5.1	General procedure for treating the Bose gas	87
2.5.2	Number of particles — chemical potential	88
2.5.3	Low temperature behaviour of Bose gas	89
2.5.4	Thermal capacity of Bose gas — below T_c	91
2.5.5	Comparison with superfluid ^4He and other systems	93
2.5.6	Two-fluid model of superfluid ^4He	95
2.5.7	Elementary excitations	96
2.6	Black Body Radiation — The Photon Gas	98
2.6.1	Photons as quantised electromagnetic waves	98
2.6.2	Photons in thermal equilibrium — black body radiation	99
2.6.3	Planck's formula	100
2.6.4	Internal energy and heat capacity	102
2.6.5	Black body radiation in one dimension	103
2.7	Ideal Paramagnet	105
2.7.1	Partition function and free energy	105
2.7.2	Thermodynamic properties	106
2.7.3	Negative temperatures	110
2.7.4	Thermodynamics of negative temperatures	112

3	Non-Ideal Gases	120
3.1	Statistical Mechanics	120
3.1.1	The partition function	120
3.1.2	Cluster expansion	121
3.1.3	Low density approximation	122
3.1.4	Equation of state	123
3.2	The Virial Expansion	124
3.2.1	Virial coefficients	124
3.2.2	Hard core potential	124
3.2.3	Square-well potential	126
3.2.4	Lennard-Jones potential	127
3.2.5	Second virial coefficient for Bose and Fermi gas . . .	130
3.3	Thermodynamics	130
3.3.1	Throttling	130
3.3.2	Joule-Thomson coefficient	131
3.3.3	Connection with the second virial coefficient	132
3.3.4	Inversion temperature	134
3.4	Van der Waals Equation of State	134
3.4.1	Approximating the partition function	134
3.4.2	Van der Waals equation	135
3.4.3	Microscopic "derivation" of parameters	137
3.4.4	Virial expansion	138
3.5	Other Phenomenological Equations of State	139
3.5.1	The Dieterici equation	139
3.5.2	Virial expansion	139
3.5.3	The Berthelot equation	140
4	Phase Transitions	143
4.1	Phenomenology	143
4.1.1	Basic ideas	143
4.1.2	Phase diagrams	145
4.1.3	Symmetry	147
4.1.4	Order of phase transitions	148
4.1.5	The order parameter	149
4.1.6	Conserved and non-conserved order parameters . .	151
4.1.7	Critical exponents	152
4.1.8	Scaling theory	154
4.1.9	Scaling of the free energy	158

4.2	First-Order Transition — An Example	159
4.2.1	Coexistence	159
4.2.2	Van der Waals fluid	162
4.2.3	The Maxwell construction	163
4.2.4	The critical point	165
4.2.5	Corresponding states	166
4.2.6	Dieterici's equation	168
4.2.7	Quantum mechanical effects	169
4.3	Second-Order Transition — An Example	170
4.3.1	The ferromagnet	170
4.3.2	The Weiss model	172
4.3.3	Spontaneous magnetisation	173
4.3.4	Critical behaviour	176
4.3.5	Magnetic susceptibility	177
4.3.6	Goldstone modes	178
4.4	The Ising and Other Models	180
4.4.1	Ubiquity of the Ising model	180
4.4.2	Magnetic case of the Ising model	182
4.4.3	Ising model in one dimension	184
4.4.4	Ising model in two dimensions	185
4.4.5	Mean field critical exponents	188
4.4.6	The XY model	190
4.4.7	The spherical model	191
4.5	Landau Treatment of Phase Transitions	191
4.5.1	Landau free energy	191
4.5.2	Landau free energy for the ferromagnet	193
4.5.3	Landau theory — second-order transitions	196
4.5.4	Thermal capacity in the Landau model	198
4.5.5	Ferromagnet in a magnetic field	199
4.6	Ferroelectricity	201
4.6.1	Description of the phenomenon	201
4.6.2	Landau free energy	202
4.6.3	Second-order case	203
4.6.4	First-order case	204
4.6.5	Entropy and latent heat at the transition	208
4.6.6	Soft modes	209
4.7	Binary Mixtures	210
4.7.1	Basic ideas	210
4.7.2	Model calculation	211

4.7.3	System energy	212
4.7.4	Entropy	213
4.7.5	Free energy	214
4.7.6	Phase separation — the lever rule	215
4.7.7	Phase separation curve — the binodal	217
4.7.8	The spinodal curve	219
4.7.9	Entropy in the ordered phase	220
4.7.10	Thermal capacity in the ordered phase	222
4.7.11	Order of the transition and the critical point	223
4.7.12	The critical exponent β	225
4.8	Quantum Phase Transitions	226
4.8.1	Introduction	226
4.8.2	The transverse Ising model	228
4.8.3	Revision of mean field Ising model	228
4.8.4	Application of a transverse field	230
4.8.5	Transition temperature	232
4.8.6	Quantum critical behaviour	233
4.8.7	Dimensionality and critical exponents	234
4.9	Retrospective	236
4.9.1	The existence of order	236
4.9.2	Validity of mean field theory	237
4.9.3	Features of different phase transition models	238
5	Fluctuations and Dynamics	243
5.1	Fluctuations	244
5.1.1	Probability distribution functions	244
5.1.2	Mean behaviour of fluctuations	246
5.1.3	The autocorrelation function	250
5.1.4	The correlation time	253
5.2	Brownian Motion	254
5.2.1	Kinematics of a Brownian particle	255
5.2.2	Short time limit	257
5.2.3	Long time limit	258
5.3	Langevin's Equation	260
5.3.1	Introduction	260
5.3.2	Separation of forces	261
5.3.3	The Langevin equation	263
5.3.4	Mean square velocity and equipartition	264