"十三五"国家重点图书出版规划项目
物 理 学 名 家 名 作 译 丛

约西亚·威拉德·吉布斯 著
毛俊雯 译 汪秉宏 审校

统计力学的基本原理

Elementary Principles in Statistical Mechanics

中国科学技术大学出版社

"十三五"国家重点图书出版规划项目
物理学名家名作译丛

约西亚 · 威拉德 · 吉布斯　著
毛俊雯　译　　汪秉宏　审校

统计力学的基本原理

Elementary Principles in Statistical Mechanics

中国科学技术大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

统计力学的基本原理/(美)吉布斯(Gibbs,J. W.)著;毛俊雯译. —合肥:中国科学技术大学出版社,2016. 5

(物理学名家名作译丛)

“十三五”国家重点图书出版规划项目

书名原文:Elementary Principles in Statistical Mechanics

ISBN 978-7-312-03799-3

Ⅰ. 统…　Ⅱ. ①吉… ②毛…　Ⅲ. 统计力学　Ⅳ. O414. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 053925 号

出版　中国科学技术大学出版社
安徽省合肥市金寨路 96 号,邮编:230026
网址:http://press. ustc. edu. cn

印刷　安徽联众印刷有限公司

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×1000 mm　1/16

印张　10

字数　207 千

版次　2016 年 5 月第 1 版

印次　2016 年 5 月第 1 次印刷

印数　1—2500 册

定价　30. 00 元

编　委　会

中 文 版 序

约西亚·威拉德·吉布斯(Josiah Willard Gibbs)的经典之作《统计力学的基本原理》(*Elementary Principles in Statistical Mechanics*)由美国纽约的 Charles Scribner's Sons 出版社在 1902 年出版. 吉布斯是美国著名理论物理学家、物理化学家. 他推导出相律,建立了统计力学的基本原理,并把统计力学与热力学结合起来而创立了统计热力学,为其后一个世纪的理论物理学和物理化学的发展做出了重大贡献. 他是美国科学院、美国艺术和科学研究院以及欧洲 14 个科学机构的院士或通讯院士. 他一生淡泊名利,献身于科学事业,不愧为科学史上的伟人.

在《统计力学的基本原理》一书中,吉布斯使用刘维尔的成果,对玻尔兹曼提出的系综这一概念进行扩展,从而将热力学建立于统计力学的基础之上. 在这本著作中,吉布斯运用支配体系性质的统计力学原理阐明了他曾经从完全不同的观点所导出的热力学方程. 正是在这本书中,第一次阐明了如今在社会科学和自然科学中依然受到无比重视的有关熵的"混乱度"的解释.

吉布斯,1839 年 2 月 11 日生于美国康涅狄格州纽黑文城,1903 年卒于同地. 他在 1854 年进入耶鲁大学学习,19 岁以优秀的成绩毕业,并在数学和拉丁文方面获奖. 1863 年吉布斯以使用几何方法进行齿轮设计的论文在耶鲁学院获得工程学博士学位,使他成为美国的第一个工程学博士. 随后留校任拉丁文助教两年,自然哲学助教一年. 1866～1869 年吉布斯前往欧洲留学,分别在巴黎、柏林、海德堡各学习一年,卡尔·魏尔施特拉斯、基尔霍夫、克劳修斯和亥姆霍兹等大师开设的课程让他受益匪浅,给予他深刻的科学启示,奠定了他其后创建与发展统计热力学与物理化学的学术基础. 1869 年他回国后一直在耶鲁大学执教,1871 年吉布斯成为耶鲁学院数学物理学教授,也是全美第一个这一学科的教授. 吉布斯担任这一教职一直到去世. 1873 年 34 岁的吉布斯发表了他的第一篇重要论文,采用图解法来研究流体的热力学,并在其后的论文中提出了三维相图,受到当时声望极高的科学家麦克斯韦的高度赞赏. 1876 年吉布斯在康涅狄格科学院学报上发表了奠定化学热力学基础的经典之作《论非均相物体的平衡》的第一部分. 1878 年他完成了第二部分. 这一长达三百余页的论文被认为是化学史上最重要的论文之一,其中提出了吉布斯自由能、化学势等概念,阐明了化学平衡、相平衡、表面吸附等现象的本质. 1892 年由奥斯特瓦尔德将此文译成德文,1899 年由勒·沙特列翻译为法文,从而使这篇文章得到美国大陆之外特别是欧洲大陆同行的广泛了解与日甚一日的重视. 1901 年吉布斯获得当时的科学界最高奖赏——科普利奖. 早在吉布斯的工作在美国本土受到重视之前,他的学术贡献已经在欧洲得到承认. 那个时代的杰出理

论家麦克斯韦就在自己的著作中反复引证吉布斯的一篇热力学论文. 奥斯特瓦尔德认为“无论从形式还是内容上,他推动了物理化学整整一百年”. 朗道认为吉布斯“对统计力学给出了适用于任何宏观物体的最彻底、最完整的形式”. 2005 年 5 月 4 日美国发行“美国科学家”系列纪念邮票,包括吉布斯、冯·诺伊曼、巴巴拉·麦克林托克和理查德·费恩曼. 吉布斯终身未婚,始终和妹妹与妹夫住在离耶鲁不远的一幢小房子里,过着平静的生活.

中国科学技术大学出版社从 2012 年起决定翻译这本名著,并列为《物理学名家名作译丛》的出版计划之一,由当时中国科学技术大学基础物理中心主讲热力学统计物理的沈惠川教授担纲翻译. 但沈老师不幸于 2013 年 4 月 6 日深夜因心脏病突发而去世. 于是,翻译此书的重担落到了听过沈老师授课的 1987 级工程热物理专业的学生毛俊雯博士身上. 毛俊雯现在在浙江省湖州师范学院理学院任教.

毛俊雯为翻译此书,可谓披星戴月,废寝忘食,呕心沥血,艰辛劳动一年有余,务求忠实于原著. 但是本书原著出版于 110 多年前,其中许多统计力学概念的定义与阐述以及数学表示在一百多年后的今天已经发生很大变化. 例如本书中的模量(Θ)实际是现在的玻尔兹曼常数与温度之乘积:$k_{\mathrm{B}}T$. 又如原著中用“$\underline{|\ \ \ }$”表示阶乘符号,其中的“$\underline{|v}$”实际表示 v 的阶乘,即 $v!$. 如果不详加说明,今天的学生是无法看懂本书的. 毛俊雯为了尽可能保留原著表述,对于全书的概念阐述与数学表示作了统一的修订和注释.

另外,几位博士生也参与了本书的校订工作,他们是:李明、谢家荣、魏宗文、聂森、王旭文、周斌、颜登程、赫哲.

自从吉布斯创立统计力学以来,统计力学已经有了长足的发展. 一百多年来,统计力学作为研究客观世界中多体系统微观与宏观之间相互联系的数学理论和物理学方法,对于系统整理各类测量数据、建立相应动力学模型、探寻各种复杂体系的运动规律、揭示千态万象的普适机理,起着越来越大的作用. 显然,吉布斯的这一经典之作被翻译成中文出版,对于统计物理复杂系统领域的广大国内学者与高校师生的教学与研究,很有意义. 我们期待随着吉布斯的《统计力学的基本原理》中文版的出版,近年来我国统计物理学的诸多研究方向,包括:平衡态和非平衡态统计物理的基本理论和方法;平衡和非平衡相变与临界现象;自旋玻璃、神经网络及阻挫系统的统计物理;复杂网络及其相关统计物理问题;统计物理在化学、生物等领域中的应用;社会、金融等领域中的复杂系统及相关统计物理问题;以及复杂系统多尺度结构与纷纭复杂的动力学现象的共同规律和普适机理的揭示,将有更多学术突破与研究进展出现.

汪秉宏
2015 年 9 月 19 日

序

力学研究通常关注系统经历一段时间后发生的变化，主要研究已知系统某一时刻的状态后，如何确定下一时刻由位形和速度描述的系统状态这一类问题，其基本方程通常描述系统的连续变化．通过考虑系统实际经历或假定经历之外的状态，这一类问题通常得以简化，但人们往往并不关心与实际状态有较大偏离的那些状态．

然而，为了某些目的，需要采用更广泛的视角来研究这类问题．我们可以设想大量性质相同，但给定时刻位形和速度不同的系统，它们不仅有微小差别，而且包含了所有可能的位形和速度．这里我们提出这样的问题：不去跟踪某个系统经历的一系列位形变化，而是已知某一时刻的系统分布后，关注下一时刻所有系统在各种可能的位形和速度的分布．描述这一问题的基本方程应该给出处于位形和速度的任一无限小范围内系统数目的变化率．

麦克斯韦(Maxwell)把这类研究称为统计．它们属于力学的一个分支，源于用力学原理解释热力学定律的需求．克劳修斯(Clausius)，麦克斯韦和玻尔兹曼(Boltzmann)被认为是统计方法的主要创始人．这个领域一开始研究的问题要比前面提到的略显狭窄，主要针对系统中的粒子，而不是独立的系统．后来的统计研究则主要讨论系统经过一段时间后的相点(以位形和速度表示的状态)的变化．玻尔兹曼的论文《多原子气体分子行为的定律同雅可比(Jacobi)尾乘子原理之间的关系》(1871)首次明确考虑了大量系统及其分布，以及一段时间后该分布能否持续下去．

虽然从历史上看，统计力学源于热力学的研究，但却非常值得发展为一门独立的学科．这不仅因为统计力学原理的优美和简洁，还因为这门学科产生出新的结论，以另一种完全不同于热力学的观点来看待原有结论．并且，这一力学分支的独立研究似乎为理性热力学和分子力学的研究提供了最佳基础．

由经验确定的热力学定律描述的是由大量粒子构成体系的近似于可几的行为，或者，更确切地说，热力学定律表达的是这类体系的力学规律．对于这样的系统，人们不具备足够敏锐的感知能力来区别单粒子量级的物理量，也无法重复足够多次实验得到除最可几结果之外的其他任何结果．统计力学原理适用于任意数目自由度的保守系统，并且是精确的．对于具有大量自由度的系统，或这类系统的极限情形，建立统计力学原理并不比确定近似定律更困难．情况恰恰相反，这是因为我们关注的焦点没有因为所考虑系统的特殊性而从关键问题转移开去，并且我们不应该满足于那些被忽略的物理量及环境的影响在结果中也被认为是微不足道

的.热力学定律是统计力学原理的不完全表述,并且很容易从统计力学原理中得出.和经验定律的迅速演绎相比,这或许是理性热力学进步缓慢的主要原因.必须补充的是,热力学的理性基础建立在力学的一个分支上,这一力学分支的基本概念和原理,以及典型运算,对学习力学的学生而言同样感觉陌生.

因此,我们坚信,研究和热力学密切相关的力学基本概念及原理将更有助于清晰理解热力学和理性力学的关系,并解释所观察现象的分子机理.

此外,如果放弃构造关于物质结构假说的种种企图,把统计力学当成理性力学的一个分支,我们就可以避免最严重的困难.目前的科学现状几乎不可能建立一个能够包括热力学现象、辐射现象和伴随原子结合的电现象的分子动力学理论.然而任何一个不顾及这些现象的理论显然都是不足的,即使把注意力集中在热力学特有的现象上,我们仍然无法回避像双原子气体自由度数目这类简单案例带来的困扰.众所周知,尽管现有理论曾断言每个双原子气体分子有6个自由度,然而气体比热的实验结果却无法解释为何自由度数目会超过5个.当然,这是建立在有关物质结构假说的一个并不可靠的基础上得到的结论.

这一类困难阻止了作者解释自然之奥秘的尝试,并迫使他满足于更为实际的目标,演绎与力学的统计分支相关的一些较为显然的命题.这里的假设和自然事实之间的一致性应该没有问题,因为在这方面没作什么假定.唯一可能的误差来自对前提与结论之间一致性的追求,而我们可以足够小心,基本上就能避免这一点.

本书中很多结果已经由前面提到的研究者得到,虽然研究角度和编排不尽相同.这些结论并不一定以最合乎逻辑的方式编排,而是按照被发现的时间顺序一一呈现给读者,并保持了原有的表述方式.

我们在第1章中考虑已经提出的普遍问题,得到统计力学基本方程.该方程的一个特例将给出统计平衡条件,即,系统相分布保持不变必须满足的条件.一般情况下,基本方程可以积分,从而给出多种形式的基本原理,从不同角度可分别表述为相密度守恒原理、相体积守恒原理和相概率守恒原理.

我们在第2章中把相概率守恒原理应用于系统相积分的误差理论,此时方程的积分常数受误差理论支配.此时,我们没有越过一般的近似.换言之,我们把精确的相概率守恒原理和近似关系结合,这在“误差理论”中是通常的假定.

我们在第3章中把相体积守恒原理应用于运动微分方程的积分.这给出了雅可比的“尾乘子”,玻尔兹曼已经提到过这一点.

第4章及后面的章节回到对统计平衡的考虑,并重点关注保守系统.我们特别考虑相概率指数(或对数)为能量线性函数的这一类系综.由于该分布在统计平衡中独特的重要性,我称之为**正则分布**,能量的除数称为分布**模量**.系综模量具有与温度类似的性质,因为模量相等是系统之间能量交换的平衡条件,前提是系统允许这一类的能量交换.

关于系综平均值的微分方程,形式上等同于热力学基本微分方程,其中加上负

号的相概率指数的平均值与熵对应，模量则与温度对应.

对于能量涨落的均方值，当其与平均能量值的平方相比较时，在系统自由度无限增大的情况下趋于0.对于自由度数目和实验对象的分子数为同一量级的系综，如果满足正则分布，那么相对于人们的观察力而言，该系综可视为由具有相同能量的系统构成.

在对本书主题的展开论述中，我们还遇到其他量，在自由度数目很大的情况下，明显与正则系综中的模量，以及平均概率指数的负值一致，因而也可以被认为与温度及熵对应.然而，在自由度数目不很大时，该对应是不完全的，因此，除了定义上比前面提到的那些物理量更为简单以外，没什么理由建议使用这些量.第14章更为深入地讨论了热力学相似的论题.

最后，第15章中，我们对一些情况的结果进行了修正，如当研究的系统由大量完全相似的粒子组成，或者，系统由不同种类的大量粒子组成，但每一类粒子之间完全相似.如果需要考虑系统中不同种类粒子数发生的变化，这种修正是必须的.如果我们的目标就是自然定律的表述，这一假定应该很自然地早就被引入.然而，把纯粹的热力学定律与更像是属于物质特性理论的特别修正清晰地分开似乎更令人满意.

J. W. G.

1901年12月于New Haven

目　　录

第1章

相体积守恒原理

哈密顿正则方程
具有相分布的系统构成的系综
相体积，相密度
统计力学的基本方程
统计平衡条件
相密度守恒原理
相体积守恒原理
流体力学中的相似
相体积不变
相体积的量纲
原理的各种解析表述
相概率密度与相概率指数
相概率守恒原理
相概率密度的量纲

我们用哈密顿(Hamilton)形式的正则方程描述 n 个自由度的系统,记 $q_1,\cdots,q_n$ 为(广义)坐标,$\dot{q}_1,\cdots,\dot{q}_n$ 为广义速度,以及

$$F_1 \mathrm{d}q_1 + F_2 \mathrm{d}q_2 + \cdots + F_n \mathrm{d}q_n \tag{1}$$

为力矩.我们把 $F_1,\cdots,F_n$ 称作广义力,把 $p_1,\cdots,p_n$ 称为广义动量,其定义为

$$p_1 = \frac{\mathrm{d}\varepsilon_{\mathrm{p}}}{\mathrm{d}\dot{q}_1}, \quad p_2 = \frac{\mathrm{d}\varepsilon_{\mathrm{p}}}{\mathrm{d}\dot{q}_2}, \quad \cdots^{①}. \tag{2}$$

其中 ε_{p} 代表系统动能.这里动能看作速度和坐标的函数.通常把它视为动量和坐标的函数[②],因而用 ε_{p} 表示.这不会妨碍我们偶尔使用公式(2)这类表达式.很显然,这里动能视为 $\dot{q}$ 和 q 的函数.但是在 $\mathrm{d}\varepsilon_{\mathrm{p}}/\mathrm{d}q_1$ 这类表达式中,分母并不决定问题,微分中的动能总是被看成是 p 和 q 的函数.

于是得到

$$\dot{q}_1 = \frac{\mathrm{d}\varepsilon_{\mathrm{p}}}{\mathrm{d}p_1}, \quad \dot{p}_1 = -\frac{\mathrm{d}\varepsilon_{\mathrm{p}}}{\mathrm{d}q_1} + F_1, \quad \cdots. \tag{3}$$

这些方程对任何力都成立.如果保守力,换言之,如果表达式(1)是恰当微分,可以设

$$F_1 = -\frac{\mathrm{d}\varepsilon_{\mathrm{q}}}{\mathrm{d}q_1}, \quad F_2 = -\frac{\mathrm{d}\varepsilon_{\mathrm{q}}}{\mathrm{d}q_2}, \quad \cdots, \tag{4}$$

其中 ε_{q} 是坐标的函数,我们称之为系统势能.如果把总能量记为 ε,则有

$$\varepsilon = \varepsilon_{\mathrm{p}} + \varepsilon_{\mathrm{q}}, \tag{5}$$

这样方程(3)可以写成

$$\dot{q}_1 = \frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}p_1}, \quad \dot{p}_1 = -\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}q_1}, \quad \cdots. \tag{6}$$

势能(ε_{q})依赖于除广义坐标 $q_1,\cdots,q_n$ 之外的其他变量.通常假定其部分依赖于外部物体的坐标,表示为 $a_1,a_2,\cdots$.由此得到势能的全微分[③]

$$\mathrm{d}\varepsilon_{\mathrm{q}} = -F_1\mathrm{d}q_1 - \cdots - F_n\mathrm{d}q_n - A_1\mathrm{d}a_1 - A_2\mathrm{d}a_2 - \cdots, \tag{7}$$

其中 $A_1,A_2,\cdots$是系统对外的作用力(广义意义上的).关于总能量(ε)有

$$\mathrm{d}\varepsilon = \dot{q}_1\mathrm{d}p_1 + \cdots + \dot{q}_n\mathrm{d}p_n - \dot{p}_1\mathrm{d}q_1 - \cdots - \dot{p}_n\mathrm{d}q_n - A_1\mathrm{d}a_1 - A_2\mathrm{d}a_2 - \cdots. \tag{8}$$

可以看到,一般情况下动能(ε_{p})是动量 p(或者速度 $\dot{q}$)的二次函数,也是坐标 q 的函数,但不是外部坐标 a 的函数;如果有势能,势能是 q 和a 的函数;而总能量是 p(或者 $\dot{q}$),q 和 a 的函数.在 $\mathrm{d}\varepsilon/\mathrm{d}q_1$ 这一类表达式中,动量 p 被当作独立变量,而不是速度 $\dot{q}$,这一点在讨论动能时已经作了说明.

---

① 译者注:本书中这一类微分现在通常采用偏微分符号,表示为 $p_1 = \frac{\partial\varepsilon_{\mathrm{p}}}{\partial\dot{q}_1}$, $p_2 = \frac{\partial\varepsilon_{\mathrm{p}}}{\partial\dot{q}_2}$, $\cdots$.

② 用动量代替速度作为独立变量是哈密顿方法的特点,这使得运动方程明显得以简化.我们看到,当采用动量和坐标描述系统状态时,统计力学的基本概念最容易定义,并能表述成最简单的形式.

③ 我们看到,虽然把 ε_{q} 称为所考虑系统的势能,但该定义实际上包括了系统和外部物体共有的能量.

设想有大量的独立系统，其性质相同，用位形和速度表示的相不同. 假定每个系统的力由相同的定律决定，并且是系统坐标 $q_1,\cdots,q_n$ 甚至外部物体坐标 a_1，$a_2,\cdots$的函数. 这些力不一定由力函数求导得到. 外部坐标 $a_1,a_2,\cdots$可以随时间变化，但在给定时刻有固定值. 这一点不同于内部坐标 $q_1,\cdots,q_n$，同一时刻在不同系统中有不同的量值.

我们着重考虑某一时刻处在指定相范围内的系统数目，即动量和坐标位于区间

$$\left.\begin{array}{ll} p_1'<p_1<p_1'', & q_1'<q_1<q_1'', \\ p_2'<p_2<p_2'', & q_2'<q_2<q_2'', \\ \cdots, & \cdots, \\ p_n'<p_n<p_n'', & q_n'<q_n<q_n'', \end{array}\right\} \tag{9}$$

带撇号的字母表示常数. 假定差值 $p_1''-p_1'$，$q_1''-q_1'$，…是无穷小量，这样系统的相分布是连续的[①]，因而指定相范围内的系统数目可以表示为

$$D(p_1''-p_1')\cdots(p_n''-p_n')(q_1''-q_1')(q_n''-q_n'), \tag{10}$$

或者简写为

$$D\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n, \tag{11}$$

其中 D 是 p 和 q 的函数，通常也是 t 的函数，因为随着时间的推移，各系统的相发生变化，系综的相分布一般会有所变化. 特殊的情况下，相分布保持不变. 这就是**统计平衡**.

如果把所有可能的相视为形成一个 $2n$ 维空间，就可以把方程(11)中的微分乘积理解成该空间的一个体积元，而 D 表示该体积元中的系统密度. 我们把乘积

$$\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n \tag{12}$$

称为**相空间**的体积元，D 称为系统的**相密度**.

显然，任意给定相空间体积元中系统密度的变化依赖于系统动力学性质和给定时刻的相分布.

我们主要关注保守系统，这类系统的动力学性质由 p，q 和 a 所表示的能量(ε)函数(假定所有系统该函数都相同)完全确定；更一般的情况是，系统动力学性质由以 p 和 q 表示的动能(ε_p)，以及以 q 和 a 表示的力确定. 此时 D 代表的相分布是 p 和 q 的函数. 为了求出相空间中指定体积元的 $\mathrm{d}D/\mathrm{d}t$ 值，我们注意到这一范围内系统数目的变化只能由流经该体积元 $4n$ 个边界的系统引起，即在 p_1 方向，系统可以通过边界 p_1'或者边界 p_1''；在 q_1 方向，系统可以通过边界 q_1'或者边界 q_1''，等等. 接下来我们分别讨论这些情况.

首先，我们考虑 $\mathrm{d}t$ 时间内指定体积元的 p_1 方向流入或者流出边界 p_1'的系统

① 严格地说，有限数量的系统在相空间中不是连续分布的. 但随着系统数目不断增加，可以近似地认为相分布是连续的，如这里所描述的. 若表述的意义足够清楚，为了避免繁琐的语言，这样的说法虽然不够严密，但也是允许的.

数目.把 $\mathrm{d}t$ 设成一个小量将使推导更加方便,显然这也是允许的.这样 $\dot{p}_1\mathrm{d}t$,$\dot{q}_1\mathrm{d}t$,…就表示 $\mathrm{d}t$ 时间内 p_1,q_1,…的增量.和确定相空间体积元大小的无限小差值 $p_1''-p_1'$,$q_1''-q_1'$,…相比,这些增量的量级是无穷小的.在 $\mathrm{d}t$ 时间内沿 p_1 方向流过界面 p_1'的系统,就是那些在 $\mathrm{d}t$ 开始时 p_1 的值介于 p_1'与 $p_1'-\dot{p}_1\mathrm{d}t$ 之间的系统,如果我们分别考虑 $\dot{p}_1$ 是正或负的情况,可以明显看出这一点.因此,对于 p_1 处在 p_1'与 $p_1'-\dot{p}_1\mathrm{d}t$ 之间,其他的 p 和 q 介于式(9)中规定界面之间的系统,将根据 $\dot{p}$ 的正负情况流入或流出体积元,除非它们在同样的时间间隔内通过了式(9)规定的其他界面.然而穿过任意一对边界的系统数目包含 $\mathrm{d}t$ 的平方项,当 $\mathrm{d}t$ 充分小时,这一项与我们所求的系统数目相比显然可以忽略.忽略 $\mathrm{d}t^2$ 后的系统数目可以用 $\dot{p}_1\mathrm{d}t$ 替代式(10)中的 $p_1''-p_1'$或者替代式(11)中的 $\mathrm{d}p_1$ 进行求解.

因而表达式

$$D\dot{p}_1\mathrm{d}t\mathrm{d}p_2\cdots\mathrm{d}p_n\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n \tag{13}$$

根据正负号分别代表了给定范围内通过边界 p_1'的系统数目的增加或者减少.类似的表达式表示经过边界 p_1''的系统数目的增加或者减少,此时 D 和 $\dot{p}$ 的值将略有不同(取决于 p_1''而不是 p_1').这两个表达式之差,或

$$\frac{\mathrm{d}(D\dot{p}_1)}{\mathrm{d}p_1}\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n\mathrm{d}t \tag{14}$$

则表示由于系统通过边界 p_1'和 p_1''引起的范围内系统数目之减少.

用同样的方法可以求解系统通过界面 q_1'和 q_1''引起的系统数目的减少.这就得到系统流经 p_1',p_1'',q_1',q_1''四个边界后给定范围内系统数目的减少量

$$\left[\frac{\mathrm{d}(D\dot{p}_1)}{\mathrm{d}p_1}+\frac{\mathrm{d}(D\dot{q}_1)}{\mathrm{d}q_1}\right]\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n\mathrm{d}t \tag{15}$$

由运动方程(3)给出

$$\frac{\mathrm{d}\dot{p}_1}{\mathrm{d}p_1}+\frac{\mathrm{d}\dot{q}_1}{\mathrm{d}q_1}=0, \tag{16}$$

这样,表达式(15)可简化为

$$\left(\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}p_1}\dot{p}_1+\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}q_1}\dot{q}_1\right)\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n\mathrm{d}t. \tag{17}$$

如果用 $\sum$ 表示对下标 $1,\cdots,n$ 的求和①,就能得到 $\mathrm{d}t$ 时间该范围内系统数目的总减少量.即

$$\sum\left(\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}p_1}\dot{p}_1+\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}q_1}\dot{q}_1\right)\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n\mathrm{d}t=-\mathrm{d}D\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n, \tag{18}$$

或者

---

① 译者注:注意本书中求和的写法和现在通常的写法不同.

$$\left(\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}t}\right)_{p,q}=-\sum\left(\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}p_1}\dot{p}_1+\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}q_1}\dot{q}_1\right),\tag{19}$$

其中导数的下标 p 和 q 表示其在微分中被视为常量.因此统计平衡条件为

$$\sum\left(\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}p_1}\dot{p}_1+\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}q_1}\dot{q}_1\right)=0.\tag{20}$$

如果该条件在任意时刻对所有 p 和 q 都成立,那么 $(\mathrm{d}D/\mathrm{d}t)_{p,q}$ 为零,并且只要外部坐标保持不变,该条件继续成立,相分布将处于稳定态.但是统计平衡通常会受到外部坐标值变化的干扰,这将改变方程(3)中 $\dot{p}$ 的值,方程(20)的关系因此受到影响.

如果将方程(19)写成形式

$$\left(\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}t}\right)_{p,q}\mathrm{d}t+\sum\left(\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}p_1}\dot{p}_1\mathrm{d}t+\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}q_1}\dot{q}_1\mathrm{d}t\right)=0,\tag{21}$$

可以看出其表述的是一个非常简单的定理.由于 D 是 $t,p_1,\cdots,p_n,q_1,\cdots,q_n$ 的函数,它的全微分由这些物理量的变化组成.方程(21)的第一项代表由于 t 增加而引起的 D 的增量(p 和 q 都视作常量),其余部分是由于 p 和 q 增加而导致的 D 的增量,p 和 q 的增量用 $\dot{p}_1\mathrm{d}t,\dot{q}_1\mathrm{d}t,\cdots$ 表示.而这些正是 p 和 q 在时间 $\mathrm{d}t$ 内由于系统运动获得的增量.整个表达式代表了运动系统中不断变化的相所引起的 D 的总增量.因此我们得到定理:

性质相同并且受力由相同定律支配,而系统相分布连续的力学系统组成的系综,假定系统受到的力是坐标的函数,可以随时间或不随时间变化,那么对于运动系统不断变化的相而言,相密度保持常量.①

这被称为**相密度守恒原理**,也可以写成

$$\left(\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}t}\right)_{a,\cdots,h}=0,\tag{22}$$

其中 $a,\cdots,h$ 表示运动方程积分的任意常数,导数的下标表示它们在微分中被视为常量.

我们可以给出这个定理的一个略微不同的表述.把任意范围内的积分值

$$\int\cdots\int\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n\tag{23}$$

称为该范围内的**相体积**.

若一个相空间体积的边界按照系统动力学定律经过一段时间的演化,那么边界内相体积的大小保持不变,其中系统受到的力是坐标的函数,可以随时间或不随时间变化.定理的这一形式称为**相体积守恒原理**.在某些方面,这被视为该定理的最简单表述,因为这里没有明确引用系综.

---

① 力 $F_1,\cdots,F_n$ 是 $q_1,\cdots,q_n$ 和 $a_1,a_2,\cdots$ 等坐标的函数,最终是时间的函数这一条件,理论上等价于 $F_1,\cdots,F_n$ 是 $q_1,\cdots,q_n$ 和时间的函数这一条件.前面几页中我们明确提及外部坐标是因为我们的目标要求今后要考虑这些坐标以及相关的力 $A_1,A_2,\cdots$,它们代表了系统对外部物体的作用.

由于任何相体积可以进行无限小分割,所以仅仅需要证明该原理对无限小空间成立.位于相体积内的系统数目可表示为积分

$$\int\cdots\int D\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n.$$

如果相空间体积无限小,我们可以把 D 看作是该体积中的常量,并记

$$D\int\cdots\int\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n$$

为系统数目.由于没有系统产生和消失,也没有系统通过这一范围(因为边界的运动等同于系统的运动),该表达式的值不随时间变化.但由于 D 是常量,于是代表了相空间的积分

$$\int\cdots\int\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n,$$

也是常量.①

由于上述讨论采用的坐标系完全是任意的,所以与某个位形及其紧邻的有关坐标值对其他位形的坐标值不附加任何限制.对于任意给定的系统,相密度是常量这一事实,就意味着其值独立于讨论时所采用的坐标.这是因为:计算某一时刻的相密度时,设一个坐标系中的相密度为 D_1',另一坐标系中的相密度为 D_2'.而系统在某一时刻的相,在另一时刻变化为另一相.设第三个坐标系描述的后一时刻的相密度为 D_3''.现在设想一个坐标系,在这个坐标系中,前一时刻的位形和第一个坐标系一致,后一时刻的位形和第三个坐标系一致(由于相密度是常数),于是得到 $D_1' = D_3''$.同样,我们可以设想一个坐标系,使得前一时刻的位形和第二个坐标系一致,后一时刻的位形和第三个坐标系一致,于是得到 $D_2' = D_3''$.因此有 $D_1' = D_2'$.

由此可见,或者也可以用同样的方式证明,相体积的大小独立于计算时采用的坐标.这一点很容易直接验证.如果 $q_1,\cdots,q_n,Q_1,\cdots,Q_n$ 是两套坐标系,并且 $p_1,\cdots,p_n,P_1,\cdots,P_n$ 是对应的动量,我们必须证明同一相范围内的多重积分满足

$$\int\cdots\int\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_n\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_n = \int\cdots\int\mathrm{d}P_1\cdots\mathrm{d}P_n\mathrm{d}Q_1\cdots\mathrm{d}Q_n. \tag{24}$$

而从多重积分变量代换的原理出发,这是显而易见的,只要我们能够证明

---

① 如果我们把一个相看作是 $2n$ 维空间中的一个点,那么系综中系统随时间的变化可以看成这个空间的流.只要外部坐标没有变化,这个流就是稳定的.在任何情况下,这个流遵循的定律类似于流体力学定律,表述为**运动点的体积守恒或密度守恒**,或下面形式的方程:

$$\frac{\mathrm{d}\dot{x}}{\mathrm{d}x}+\frac{\mathrm{d}\dot{y}}{\mathrm{d}y}+\frac{\mathrm{d}\dot{z}}{\mathrm{d}z}=0.$$

统计力学中与之类似的方程,即

$$\frac{\mathrm{d}\dot{p}_1}{\mathrm{d}p_1}+\frac{\mathrm{d}\dot{q}_1}{\mathrm{d}q_1}+\frac{\mathrm{d}\dot{p}_2}{\mathrm{d}p_2}+\frac{\mathrm{d}\dot{q}_2}{\mathrm{d}q_1}+\cdots=0,$$

可以由方程(3)或(6)直接推导,并可以得到已经被阐明的这一定理,即使它们在直观上确实不那么明显.上述略显冗长的证明至少有助于有关概念的准确性,并展示其应用.

$$\frac{d(P_1,\cdots,P_n,Q_1,\cdots,Q_n)}{d(p_1,\cdots,p_n,q_1,\cdots,q_n)}=1, \tag{25}$$

该方程左边是雅可比(Jacobi)行列式. 由于所有 dQ/dp 中的元素都等于零,上面的行列式简化为两项乘积,因此我们只要证明

$$\frac{d(P_1,\cdots,P_n)}{d(p_1,\cdots,p_n)}\frac{d(Q_1,\cdots,Q_n)}{d(q_1,\cdots,q_n)}=1. \tag{26}$$

把第一个行列式中的元素按照下述方法进行转换. 根据方程(2)和(3),并考虑到 $\dot{Q}$ 是 $\dot{q}$ 的线性函数,因而也是 p 的函数,系数包含 q,这样 $d\dot{Q}_r/dp_y$ 的系数只是 q 的函数,我们得到①

$$\begin{aligned}\frac{dP_x}{dp_y}&=\frac{d}{dp_y}\frac{d\varepsilon_p}{d\dot{Q}_x}=\sum_{r=1}^{r=n}\left(\frac{d^2\varepsilon_p}{d\dot{Q}_r d\dot{Q}_x}\frac{d\dot{Q}_r}{dp_y}\right)=\frac{d}{d\dot{Q}_x}\sum_{r=1}^{r=n}\left(\frac{d\varepsilon_p}{d\dot{Q}_r}\frac{d\dot{Q}_r}{dp_y}\right)\\&=\frac{d}{d\dot{Q}_x}\frac{d\varepsilon_p}{dp_y}=\frac{d\dot{q}_y}{d\dot{Q}_x}.\end{aligned} \tag{27}$$

但由于

$$\dot{q}_y=\sum_{r=1}^{r=n}\left(\frac{dq_y}{dQ_r}\dot{Q}_r\right),$$

所以

$$\frac{d\dot{q}_y}{d\dot{Q}_x}=\frac{dq_y}{dQ_x}, \tag{28}$$

因此

$$\frac{d(P_1,\cdots,P_n)}{d(p_1,\cdots,p_n)}=\frac{d(\dot{q}_1,\cdots,\dot{q}_n)}{d(\dot{Q}_1,\cdots,\dot{Q}_n)}=\frac{d(q_1,\cdots,q_n)}{d(Q_1,\cdots,Q_n)}. \tag{29}$$

要证明的方程(26),由此可简化为

$$\frac{d(q_1,\cdots,q_n)}{d(Q_1,\cdots,Q_n)}\frac{d(Q_1,\cdots,Q_n)}{d(q_1,\cdots,q_n)}=1, \tag{30}$$

而这一等式可通过行列式乘法的常规法则证明.

然而相体积的数值大小和我们选取的用以计算能量和时间的单位有关. 由于 $dpdq$ 这一形式的乘积具有能量乘以时间的量纲,如同动量的定义式(2)那样,因此相体积的量纲是能量和时间乘积的 n 次幂. 换句话说,根据"最小作用量原理",相体积的量纲是**作用量**的 n 次幂.

如果把 t'时刻动量和坐标的值用带撇号的字母表示,t 时刻的动量和坐标用

① 方程(27)中的形式

$$\frac{d}{dp_y}\frac{d\varepsilon_p}{d\dot{Q}_x}=\frac{d}{d\dot{Q}_x}\frac{d\varepsilon_p}{dp_y}$$

使人联想到微分学中对独立变量求导时与阶数有关的基本恒等式. 但人们可以看到,这里的变量 $\dot{Q}_x$ 和 p_y 不是独立的,并且证明过程依赖于 $\dot{Q}$ 和 p 之间的**线性**关系.