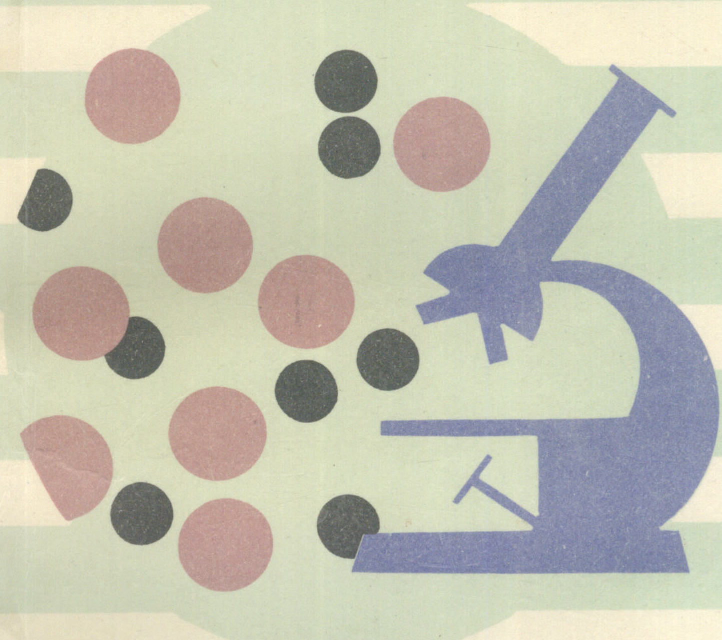
统计物理学基础教程

陈端刚 编



武汉大学出版社

高等学校试用教材

统计物理学基础教程

陈端刚 编

中国科学技术大学
图书馆藏

图书在版编目(CIP)数据

统计物理学基础教程/陈端刚编·—武汉:武汉大学出版社,1995.12

ISBN 7-307-02088-2

Ⅰ.统…

Ⅱ.陈…

Ⅲ.统计物理学—教材

Ⅳ.O 414.2

武汉大学出版社出版发行

(430072 武昌 珞珈山)

湖北省京山县印刷厂印刷

1995 年 12 月第 1 版　1995 年 12 月第 1 次印刷

开本:850×1168　1/32　印张:9.875　插页

字数:254 千字　印数:1—1000

ISBN 7-307-02088-2/O·154　定价:7.90 元

前　言

统计物理学是物理专业的一门重要的必修课程。本书是为这门课程编写的一本基础教材，它的对象主要是学习了普通物理和高等数学的物理系本科生。本书的目的是为学生打好牢固的统计物理基础，使之能顺利地学习固体物理、量子统计与多体理论、非平衡统计等有关的专业理论课程。本书是编者在积累了多年的教学经验和总结了近两届物理试验班的教学实践基础上写成的。在编写过程中注意了以下几个方面：

1. 充实基础知识的内容。其中平衡态的内容主要是介绍经典统计理论（第二、三章）和简单的量子统计理论（第四、五章）；非平衡态的内容只介绍平衡态附近的统计理论（第六、七章）。这些内容是攀登高深物理学理论所必备的阶梯。其中有些内容（在目录中用“*”号标出）原放在专门课程中讲解。这些内容有助于学生更深入地了解统计物理学的理论，编者作了简化和改写，使得本科生能够阅读和接受，教师可以选择讲授，也可作为学生自由阅读的材料。关于系统的量子统计理论、合作现象与临界相变理论以及远离平衡态的统计理论等都属于后续专业课或研究生课程的内容，因此本书不予编入。

2. 保持统计物理学理论的系统性。本书的平衡态统计理论以系综理论贯穿始终。现行的大多数基础教材都采取最可几方法为主、系综理论为辅的方式。这样做似乎简单易学，实际上使学生对理论的认识混沌不清，常常误认为统计物理学是一门缺乏系统性和严密性的理论课，从而降低了学习的兴趣。本书在阐述系综理论时注意将抽象的概念与物理内容联系起来，减少了理解上的困难，

使学生更易领会这一普遍理论的优越性。此外，本书还通过§6.5和§7.7给读者提供了一个关于非平衡统计理论的大致轮廓。

3. 尽力遵循从学生实际出发和由浅入深的教学规律。本书仍从经典统计开始，再向量子统计扩展，并将系综理论基本内容和它的应用分章介绍。这样做将使学生对经典理论和量子理论的基本区别、相互联系以及各自的适用范围得到较深刻的认识。

4. 本书加入第一章引论是必要的，因为几率的知识是学习统计理论的前提。本书将习题分别排在各小节的后面，是为了使学生用该小节的知识解题时少走弯路。这些做法可以引导学生有条理地、有层次地学习和掌握统计物理学的基础知识。

由于时间仓促和编者水平有限，错误和不妥之处在所难免，诚恳欢迎读者批评指正。

最后，编者衷心感谢熊吟涛、刘福庆教授给予的指导和帮助，还感谢武汉大学教务处、物理系和出版社给予的支持，使本书的出版成为可能。

编　者
于武汉大学物理系
1995 年 6 月

试读结束，需要全本PDF请购买 www.ertongbook.com

目 录

第一章　引　论

物理学研究的宏观物质的绝大多数性质都与温度密切相关，而温度是表征热运动的物理量，因此研究物质的热运动是物理学的一个重要方面。通常将研究热运动基本规律的理论分为热力学与统计物理学两部分。热力学是宏观的理论，它由实验事实归纳出热力学的定律，再通过数学推演导出物质的热运动规律或热性质。因此热力学理论具有普适性和可靠性，它的定律和各种热力学关系式也就成为研究物质性质的基本依据之一。为此，我们在§1.4中列出一些重要的热力学关系式以供本课使用。但是，热力学只是唯象理论，它并不涉及物质的微观结构与运动，所以不能说明物质热运动的本质，也无法研究微观热运动的一个重要特征——涨落现象。**统计物理学**则是关于物质热运动的微观理论，是现代理论物理学的一个分支。探求物质宏观热性质的微观本质是人类得以深刻地认识和掌握自然规律的一个方面，而物质热性质又是千变万化的，这使得统计物理学成为物理学中非常引人入胜的一门有趣学科。统计物理学也是现代物理学的重要基础之一，例如要学习和运用诸如与凝聚态有关的各分支学科、核物理学和天体物理学等都需要掌握统计物理学的基础知识。此外，在包含有大量原子分子热运动的化学、生物学、生态学等领域内统计物理学也有广泛的应用。

本书是一本基础教程，它的主要内容包括统计物理学中基本的概念、原理和方法，这些都是物理学专业的学生和从事有关学科研究的人员必需掌握的。对于更深入、更专门的研究工作则需要进

一步学习量子统计理论、非平衡统计理论、输运理论等研究生课程，而本书也是学习这些课程的必备基础。

§1.1 统计物理学的研究对象

统计物理学是由物质的微观结构和运动来研究物质宏观热性质的学科。宏观物质含有大量的微观粒子，因此统计物理学的研究对象是极大数量的粒子的集合。这些粒子可以是分子、原子、原子核、电子、光子或其它微观粒子。各种粒子都遵从相应的力学规律，所以又可以把这些研究对象视作自由度极大的力学系统。由于这个原因也称这门学科为**统计力学**。为了便于研究，采用类似热力学的方法，我们将研究对象分为**孤立系**（不受任何外界影响的系统）、**闭系**（只与外界交换能量的系统）和**开系**（与外界既交换能量也交换粒子的系统）三类。

我们知道，对于一个或少数几个粒子组成的系统只要给定初始条件和边界条件，运用力学理论，通过求解运动方程就可以得到确定的粒子运动规律。但是对于极大数量粒子的系统，由于粒子的相互作用，粒子的运动是非常复杂和紊乱的。特别是在实际上任何系统都不可避免地要受到外界环境的干扰。这些因素都导致紊乱的粒子运动状态不再是完全确定的。这种不确定的运动称为**随机运动**（或称为**无规运动**等）。例如洛喜密脱常数 n_0 给出 0 ℃温度和 1atm 条件下每 cm^3 气体中约有 2.7×10^{19} 个分子，由此可推算出分子间的频繁碰撞每秒可达 10^{28} 次（见§6.1）。在这种情况下，即使将气体分子视为经典力学中的质点，而每个分子的运动状态（指位置和速度）却是随机性的，即不确定的。在这种情形下分子的运动不可能再有确定的初始条件，因而这个力学系统的运动方程不会有确定的解。另一方面，实验事实与理论分析都表明粒子的随机运动就是所谓的**热运动**，而与热运动相应的宏观量，如温度和熵

等，仅仅依赖解力学运动方程也是得不到的。所以要将物质的微观运动和宏观性质联系起来，不仅要考虑粒子遵循的力学规律，还必须考虑粒子的随机运动的规律。

物质粒子的随机运动是普遍存在的，它与物质的形态有关。物理学对于大量粒子的聚集状态（称为**物态**）已有相当完整的知识。迄今已确切知道，在通常条件下大量的分子或原子会形成固、液、气三态。具体形成什么形态主要由粒子相互作用的力学性质和粒子随机运动的剧烈程度两者共同决定。当粒子的随机运动不很剧烈而间距又较近时，在它们的相互作用下形成固体。这时热运动的基本形式就是原子或分子在各自固定的范围内作随机性振动。随着热运动的增强，粒子间相互作用的影响相应地减小，于是出现了液态或气态。在某些特殊的条件下，例如在极高温下，原子或分子因剧烈的热运动而电离，形成电子和各种离子的混合体，这就是所谓的**等离子态**。又如在百万倍的大气压强下，粒子的热运动远小于压力的影响，以致原子结构遭到破坏，电子壳层被挤压到原子核的范围，这就产生了**超固态**。此外，分子、原子和原子核本身也有复杂的结构和运动，如分子的转动和振动等内在运动，电子在各能级的跃迁等也都有随机的热运动形式。随机运动与物质的形态及性质也密切相关，所以随机运动的规律是统计物理学首先考虑的问题。

现在讨论微观粒子的随机运动是否存在某种规律性。大量的实验事实证明，**在一定的条件下一个随机事件将以一定的几率发生**，这就是随机事件遵循的**统计规律性**。其中的几率代表事件出现可能性的百分比。随机事件的统计规律在多次重复的试验中才可能显现出来。例如抛掷一枚硬币，只有经过多次抛掷才能得到其正面出现的几率是 1/2 的结论。一个力学系统的随机运动也同样存在如下的统计规律性：**在一定的宏观条件下，某一时刻力学系统将以一定的几率处在某一运动状态的范围内**。这里的运动状态是指**力学系统的微观运动状态**，也就是系统全部粒子运动状态的总合。

试读结束，需要全本PDF请购买 www.ertongbook.com

仍以前面说过的气体为例，它的微观运动状态是指全部分子的空间位置、速度和内在运动状态的集合。在一定的温度、压强和体积等宏观条件下，某一时刻的每个分子的位置、速度和内在运动状态都是随机的，或者说都有非常多的可能取值。因此气体的微观运动也有许多不同的可能状态。在某一时刻气体处于什么微观状态是不能肯定的。但是根据统计规律性可以确定每一种可能状态会以多大的几率出现。随机运动的统计规律性虽然不能完全由实验直接证实，但是以它为基础建立的统计物理学理论在应用中的成功则是可靠的验证。

应该注意，由于随机运动的规律性在本质上与力学规律完全不同，这就是统计物理学在研究物质宏观性质方面成为必不可缺的基础理论的根本原因。

§1.2 统计物理学的建立和发展

虽然从古代起人类就已对热现象的本质有一些假想和猜测，但统计物理学作为一门科学的理论却是在19世纪后半叶热力学定律建立后才发展起来的。1827年英国植物学家布朗观察到悬浮在水中的花粉或物质微粒所作的永不停息的无规运动（称为布朗运动），给热运动微观本质的研究提供了一个极为重要的实验事实。同时期的一些物理学家却不断地充实用分子运动的观点来解释热现象的理论。到了19世纪迅速发展成分子运动论。其中德国的克劳修斯、英国的麦克斯韦和奥地利的玻耳兹曼是这一理论的奠基人。1857年克劳修斯首先提出统计的概念。他简单地假设所有的分子只有一个速度而导出了气体压力公式及玻意耳定律，后来又提出分子碰撞数和自由程的概念。1860年麦克斯韦指出分子的速度各不相同并建立气体分子按速度分布的规律（麦克斯韦速度分布率），随后他又建立了输运过程的数学理论。1868年玻耳兹

曼将速度分布律推广成在重力场中的形式。他还提出 H 定理以解释宏观过程的不可逆性及导出速度分布率。后来又指出熵的统计意义（玻耳兹曼关系式），并进一步完成了输运过程的理论。**分子运动论**的基本思想是认为物质由不停运动着的分子所组成，并以分子运动的集体行为来解释物质的宏观热性质。它的研究方法以经典力学为基础，给出分子的模型和碰撞机制。由于分子运动论描述了系统的微观动力学过程，所以成为研究输运现象和趋向平衡等不可逆过程的基本手段。

1902 年美国的吉布斯提出了**系综理论**。这个理论的基本观点是力学系统的可能运动状态按一定的几率分布，宏观量是按这个分布几率求得的统计平均值。系综理论已成为研究平衡态的完整、严格的理论。它不仅解决了经典的非理想气体问题，而且是后来建立的量子统计理论的基础。

1900 年德国的普朗克在用统计物理学解决黑体辐射问题时提出了能量量子的概念，开创了近代物理学的新时代。以量子理论为基础建立起来的量子统计理论是统计物理学的新发展。在量子力学建立的同时，1924 年印度的玻色和德国的爱因斯坦发现了一种量子统计的分布规律（玻色-爱因斯坦统计），1926 年意大利的费米和英国的狄拉克又发现另一种量子统计分布规律（费米-狄拉克统计）。这两种统计构成了量子统计理论的基本内容。平衡态量子统计理论解决了许多经典统计理论不能解决的困难。30 年代后粒子物理学的量子场论方法应用于统计物理学中又使之取得更大的进展。其中二次量子化和路径积分（即泛函积分）的格林函数方法在解决低温下非理想的量子流体等问题中取得了成功。1971 年美国的威耳孙应用量子场论的重正化群方法完成了临界相变的理论，对统计物理学和凝聚态理论都产生了非常深刻的影响。

非平衡态统计理论是从气体分子运动论解释不可逆过程的本性及各种输运现象开始的。在讨论趋向平衡、解输运方程求输运系数、建立负绝对温度理论以及布朗运动的涨落理论等方面都取得

了成功。随后在建立非平衡态统计的一般性理论方面也取得了进展。这主要是从描述系统微观状态演变过程的方程(刘维方程)出发建立更具普遍性的关于非平衡态分布函数的系列方程(BBGKY 方程链)。另方面比利时的普里戈金等对远离平衡态的突变现象建立的耗散结构理论等也是非平衡态统计理论发展的新成果。

本书将上述的基本内容分为平衡态统计理论(第二至第五章)及非平衡统计理论(第六、七章)两部分介绍。在平衡态部分我们将由等几率原理和统计等效原理两个基本假设出发系统地阐明系综理论,再介绍其基本的应用结果。这样做比较符合理论物理学的一般模式。在非平衡态部分,由于理论的表述形式较复杂,初学者会因为过于抽象而难以接受,因此采取逐步深入的方式由气体分子运动论及布朗运动两个基本对象开始逐节介绍到一般性的理论,使读者能得到一个较为清晰的轮廓。

§1.3 排列组合、几率与平均值

在统计物理学中运用统计规律性处理问题时要求对几率的概念和基本关系有正确的理解。为了计算几率,先要掌握排列与组合的计算方法。

1.3.1 排列与组合问题

我们将研究的每个事物称为一个元素,可以用不同的符号代表各个元素,例如 a、b、c、d、……等。选取若干个元素按一定次序的集合就构成排列,如果不考虑次序的集合则称为组合。排列与组合问题就是要计算它们的集合应该有多少种不同的方式。下面只介绍排列与组合的各类公式,用数学归纳法的证明过程这里均略去。

可重复性排列 从 n 个不同的元素中取出 r 个的排列时，每个元素都可不限次数的重复选取，则称为可重复性排列。这种排列的不同方式总数为

$$R = n^r \tag{1.3.1}$$

例 1.3.1 某城市的自行车登记号码是六位数，问这城市能容纳多少辆自行车？

解：元素为 0、1、2、……、9，所以 $n=10, r=6$，共有 $R=10^6$ 种排列方式，此即该市可容纳的自行车数。

例 1.3.2 同时抛掷六个不同的硬币，落在桌面后共有多少种不同的集合方式？

解：可设硬币的正、反面为两个元素，即有 $n=2, r=6$，所以不同的集合方式共有 $R=2^6=64$ 种。此例表明，可重复排列中 r 可以比 n 大。

选排列 n 个不同的元素中，每次取 m 个按次序的集合。选排列的不同方式总数为

$$\begin{aligned} P_n^m &= n(n-1)(n-2)\cdots(n-m+1) \\ &= \frac{n!}{(n-m)!} \end{aligned} \tag{1.3.2}$$

例 1.3.3 有数字卡片 1、2、3、4，每次取 3 张排成数，可以排出多少个数来？

解：取 $n=4, m=3$，则 $P_4^3=\frac{4!}{(4-3)!}=24$，即可排出 24 个数。

全排列 n 个不同的元素，全部参加的排列。全排列的不同方式数共有

$$A_n = n! \tag{1.3.3}$$

按阶乘的定义有 $0!=1$。由此可见，全排列可看作是特殊的选排列，即 $P_n^n=\frac{n!}{(n-n)!}=n!=A_n$。必须注意，上述的选排列和全排列都是非重复性排列。

组合 在 n 个元素中，每次取出 m 个且不考虑次序的集合。

组合的不同方式总数是

$$C_n^m = \frac{n!}{m!(n-m)!} \tag{1.3.4}$$

例 1.3.4 平面上有 6 个点，它们的任意 3 点都不共直线，问可以联成多少条直线？又可以作出多少个三角形？

解： 可以联成的直线数目为 $C_6^2=15$；可以作成的三角形个数为 $C_6^3=5$。

很易推得排列与组合的关系为

$$P_n^m = C_n^m A_m \tag{1.3.5}$$

还有如下的组合公式：

$$\left.\begin{aligned} &C_n^m = C_n^{n-m} \\ &C_n^0 = 1 \\ &C_n^0 + C_n^1 + \cdots + C_n^n = 2^n \end{aligned}\right\} \tag{1.3.6}$$

应该知道，在计算排列组合数中产生的大 $N!$ 数可以利用斯特令公式将 N 的阶乘化解。斯特令公式的形式由附录Ⅲ给出。

1.3.2 几率的基本概念与关系

所有的自然现象和社会现象都可以按照其发生的可能性分为两大类。一类称为**决定性现象**，它包括在一定的条件下必然发生的事情（**必然事件**）和绝对不发生的事情（**不可能事件**）。例如经典力学中已知质点的运动方程、初始位置和初速度，则可确定其运动的轨道，这就是必然事件。又如速度小于第一宇宙速度的运动物体，逃脱地球引力属于不可能事件。另一类称为**随机现象**，这是在一定的条件下可以发生也可以不发生的现象，这样的事件叫做**随机事件**。掷骰子时某一面向上就是随机事件。研究随机现象的数学学科称为**概率论和概率统计**。以下仅介绍统计物理学中所涉及到的基本概念和基本关系，略去严格的证明及概率论中所使用的专门术语。

若随机事件 A 在 N 次试验中出现 m 次，则 A 在 N 次试验中

出现的次数比为$\frac{m}{N}$。试验事实表明，试验次数 N 越大，A 事件出现的次数比值就越接近于某个确定的值，这个固定的值就称为 A 事件出现的几率（又称概率），常用 $P(A)$ 表示，即在 $N\gg1$ 的条件下，A 的几率为

$$P(A)=\frac{m}{N} \tag{1.3.7}$$

显然几率 $P(A)$ 代表了 A 事件出现可能性的大小。一个随机事件在一定的条件下将以一定的几率出现，这就是随机现象的统计规律性。由定义式(1.3.7)可知，$0\leqslant P(A)\leqslant1$。还可看出 $P(A)=1$ 相应于 A 是必然事件，$P(A)=0$ 相应于不可能事件。所以决定性现象可视作随机现象的两个极端情形。

一个随机事件的几率可以通过计算它的排列组合方式数来决定。例如，骰子每一面向上的机会都是均等时，则任一面向上的几率为$\frac{1}{C_6^1}=\frac{1}{6}$。多个随机事件集合时的几率要由它们之间的相互关系来确定，最主要的关系有以下几种。

互不相容事件与加法定理 若几个事件在每次试验中只可能出现其中的一个，这几个事件就是互不相容事件。互不相容事件遵循加法定理，即互不相容事件集合出现的几率等于各事件几率的和，推导如下。

设 N 次试验中 A、B、C 分别出现的次数为 m_1、m_2、m_3。当 $N\gg1$，有 $P(A)=\frac{m_1}{N}$，$P(B)=\frac{m_2}{N}$，$P(C)=\frac{m_3}{N}$。若 A、或 B、或 C 出现的总次数为 k，则 $P(A+B+C)=\frac{k}{N}$。因 A、B、C 为互不相容事件，所以 k 是三者单独出现的总和，即 $k=m_1+m_2+m_3$。于是有 $P(A+B+C)=\frac{k}{N}$，或

$$P(A+B+C)=\frac{m_1}{N}+\frac{m_2}{N}+\frac{m_3}{N}=P(A)+P(B)+P(C) \tag{1.3.8}$$

试读结束，需要全本PDF请购买 www.ertongbook.com