统计力学

包括习题和解答的高级教程

〔日〕久保亮五 编

徐振环 等译

徐锡申 校

高等教育出版社

统 计 力 学

包括习题和解答的高级教程

〔日〕久保亮五 编
徐振环 等译
徐锡申 校

高等教育出版社

内容提要

本书是根据 North-Holland Publishing Company-Amsterdam 出版，R. Kubo 等编的«STATISTICAL MECHANICS-An Advanced Course With Problem and Solutions» 一书的 1965 年英文版本译出的，并对照原日文版本作了订正.

本书是为读者学习热力学与统计力学并熟练地掌握相应的方法提供指导的. 内容包括基本课题、例题和相当数量的附有完整解答的习题. 基本课题写得相当精练，概括了所有的基本要点. 习题按由易到难的顺序分为 A、B、C 三组，可供读者选作.

本书可供我国高等学校热力学与统计物理课程教学及其他社会读者自学参考.

本书的第一、二章由徐振环译，第三、四章由叶建祺译，第五、六章由俞文光译，全书由徐锡申校订.

统 计 力 学

包括习题和解答的高级教程

〔日〕久保亮五 编

徐振环 等译

徐锡申 校

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

顺义水店印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 14.875 字数 355,000

1985 年 7 月第 1 版 1985 年 7 月第 1 次印刷

印数 00,001—9,400

书号 13010·0910 定价 3.75 元

英文版序

这本书的原日文版是裳華房出版社出版的《大学丛书》中《热力学和统计力学习题与解答》一书的后六章．按照出版者的要求，英文版分两卷出版：一卷热力学，一卷统计力学．考虑到大学生对统计力学更迫切关心，这一卷首先翻译出版．热力学一卷预期一年以内出版．

这个英文版是由原作者和几个合作者共同从日文版译出的．作为原日文版和本英文版的主编，我愿对久保正次、常藤敏彦和三宅悟表示深切的感谢，因为他们同原作者一起从事了翻译工作．我特别感谢东京国际基督教大学唐纳德·沃兹教授，他欣然不辞劳苦地帮助我们克服语言上的困难．原作者也对德田小姐抄写手稿的工作表示谢意．

久保亮五　1964

日文版序

热力学和统计力学是研究物性学不可缺少的工具．统计力学又和量子力学一起为近代物理学奠定了基础，而近代物理学的目的在于从原子物理学的微观观点透彻地认识物理现象．因此，统计力学的基本知识和训练不仅对学习物性学的学生是极其重要的，而且对学习核物理学的学生，甚至对学习天体物理学的学生，也是极其重要的．在物理学领域之外，统计力学正在迅速地渗透到化学、生物学以及依靠近代物理学的进展而成长起来的广阔技术领域中，从而愈益显示出它的重要性．

热力学完全属于经典物理学，有时竟被过分忙于学习近代物理学的学生误认为是不重要的．甚至对于学化学的学生，现在和几十年前也有所不同，那时的物理化学几乎仅仅是化学热力学．然而这里必须强调指出，热力学作为一门基础科学，它的效用和独特重要性在今天仍然象上世纪后半期那样具有根本意义．热力学告诉我们唯象方法的重要性．热力学避免明确使用原子、分子之类的物理图象或模型，而是研究例如能量、熵、自由能等等这样一些稍微抽象的量之间的关系．不可否认，热力学不象原子理论那样给出直观图象，这正是学生们感到难以充分理解热力学和难以熟练地把它应用于实际问题的原因之一．但是，热力学简明的逻辑推理，有时能使我们根据最普遍的原理更为透彻地理解给定问题的基本物理本质，这是唯象方法的巨大优点．

然而很明显，如果我们把注意力局限于热力学，那就不可能更加深入地探究给定物理现象中的基本原子过程．只有依靠量子力学和统计力学才能取得这种进展．统计力学给我们提供了一种把

微观世界的物理定律与宏观世界的物理定律联系起来的方法．如果不与统计力学密切合作，量子力学本身就不能够描绘出现实世界的物理性质．从这种意义上说，统计力学是近代物理学必不可少的基础之一．

对于统计力学，如同对于任何其它科学一样，只学一遍基本原理是不可能轻易掌握的．必须进行大量的独立思考，才能掌握运用统计方法思考问题以及把统计力学应用于实际物理问题的这种方式．在统计力学和热力学中，有某些方面与物理学的其它领域颇不相同．我们往往遇到这样一些学生，虽然他们懂得了原理，但对掌握热力学或统计力学仍感困难，在把热力学或统计力学应用于实际问题时仍缺乏信心．这些困难都是由于训练不充分和不得当．

本书的目的是为了给学生们在学习热力学和统计力学方面以及熟练掌握相应的方法方面提供指导．因而本书包含有基本课题、例题和数量相当可观的带有完整解答的习题．基本课题是相当精简的，但仍包括了所有基本要点．读者不必参考其它教科书就可阅读本书．只要通读这些基本课题，就可获得热力学和统计力学的基本知识．例题部分地用以补充基本课题，但主要是为了向读者表明如何把原理应用于物理问题．

习题按由易到难的顺序分为A、B、C三组．读者若有足够时间，可以作完每章的全部习题；否则，建议首先解答全书的A组习题，然后回过头来试作B组和C组习题．只要作完A组习题，读者将会发现自己对物理内容已经有了很好的了解．A组习题的数量是相当大的，所以甚至可以先选大约其中的一半来作，而后再回头作另一半．基本课题和例题中标有“+”号的，内容是解A组习题时所不需要的．

在本书[1]中，热力学和统计力学主要局限于平衡态问题．或

许最好能把适用于非平衡态问题的动力学方法与热力学和统计力学的推广也包括进来．然而，我们不得不满足于仅在最后一章（《统计力学》的第六章）有限范围内讨论这样的课题．这是因为全卷篇幅已大大超过原来计划，此外还因为这类非平衡态问题无疑要稍微深些．

正如本序言前面所提到的，量子力学是微观世界的基本动力学．从这种意义上说，统计力学本质上应该是量子统计学．但是因为本书致力于阐明统计力学方法的本质，所以在解答A组和B组习题时，仅需要初步的量子力学知识．所以，即使那些并非专攻物理学而仅有量子力学基础知识的学生，在开始学习本书时，也不会遇到太大的困难．

研究物理问题时，最重要的是要把它当作物理学中的一个问题去掌握．数学运算有时可能是冗长乏味的，有时可能需要专门技巧．数学方法的训练不应忽视，但若被数学弄得眼花缭乱而忘记了物理意义，那就会是一个严重错误．教师们往往会看到这样的学生作业，学生对其答数似乎毫不怀疑，但却差两三个数量级或量纲上不正确．长岗半太郎教授（日本先驱物理学家）有一次讲课时在黑板上进行运算，最后他改变答案的符号，并说："它应该是正号而不是负号，对吗？"数学运算常会出错．具有物理学头脑是非常重要的，因为即使当你算错了时，它也能告诉你正确的符号．运算得出来的答案，在许多情况下是容易理解的，至少在定性的方面是如此．运算前不要猜想答案，但算出答案后不应忘记再仔细考虑一番，看一下是否能了解其中所包含的某些物理意义．我们没有在每个习题解答中都作这种说明，所以想在这里强调一下这种论点的重要性．

1）提醒读者注意，这是原日文版序的译文，在原日文版中，热力学和统计力学是编在一卷本中的——英译者注．

本书把一些短评[1]放在书中各处的"插话"这一标题下面．在让学生进行课堂讨论的时候，我们有时稍事休息，去喝杯茶和聊聊天．我们希望读者在这些地方花费几分钟时间，去听听作者们喝着茶或咖啡，或者吸着烟时的闲谈．

基本课题主要是由久保亮五编写的；例题和习题是经全体作者反复讨论后选出的．久保亮五对解答作了最后校审．全书的设计是由市爪夏树制定的．如果读者友好地指出我们所没有注意到的任何错误，作者们将表示感谢！

自从最初计划写这本书以来，五年时间过去了，从我们实际动手写作算起，也已过去两年了．这项任务经证明比我们预期的要困难得多．作者们特别感谢裳華房出版社的编辑远藤恭平先生所给予的持续的鼓励和帮助！

久保亮五

1961.1

1）这些短评在英文版中作了修订．

目　　录

英文版序……………………………………………………………… 1
日文版序……………………………………………………………… 2
第一章　统计力学原理……………………………………………… 1
基本课题 ………………………………………………………… 1
§1.1　微观态 ………………………………………………… 1
§1.2　统计处理 ……………………………………………… 3
§1.3　等权原理和微正则系综 ……………………………… 5
§1.4　宏观态的热力学权重和熵 …………………………… 8
§1.5　状态数和态密度 ……………………………………… 9
§1.6　统计热力学中的正常系统 ……………………………11
§1.7　两个系统间的接触 ……………………………………13
§1.8　准静态绝热过程 ………………………………………15
§1.9　两个相接触系统的平衡 ………………………………16
§1.10 热力学基本定律 ………………………………………19
§1.11 最可几态和涨落 ………………………………………21
§1.12 正则分布 ………………………………………………22
§1.13 广义正则分布 …………………………………………24
§1.14 配分函数和热力学函数 ………………………………26
§1.15 费密统计法、玻色统计法和玻耳兹曼统计法……………30
§1.16 广义熵 …………………………………………………34
例题…………………………………………………………………35
习题…………………………………………………………………61
解答…………………………………………………………………69
第二章　正则分布的应用 …………………………………………111
基本课题……………………………………………………………111
§2.1　配分函数 $Z(\beta)$的一般性质 …………………………111
§2.2　对大系统的渐近评价……………………………………113

§2.3† 渐近评价和热力学函数的勒让德变换 ……………………115
§2.4† 巨配分函数 $\Xi(\lambda)$……………………117
§2.5† 广义正则分布的配分函数 ……………………118
§2.6† 经典位形配分函数 ……………………119
§2.7† 密度矩阵 ……………………120
例题 ……………………122
习题 ……………………141
解答 ……………………150
第三章 气体的统计热力学 ……………………196
基本课题……………………196
§3.1 理想气体的配分函数……………………196
§3.2 内部自由度和内部运动配分函数……………………197
§3.3 混合理想气体……………………201
§3.4 分子间相互作用……………………202
§3.5† 集团展开†……………………203
例题 ……………………207
习题 ……………………214
解答 ……………………219
第四章 费密统计法和玻色统计法的应用……………………245
基本课题……………………245
§4.1 费密统计法的基本公式……………………245
§4.2 费密分布函数……………………247
§4.3 晶体中电子的能带……………………251
§4.4 空穴……………………252
§4.5 半导体……………………253
§4.6 玻色统计法;液氦 ……………………256
例题 ……………………257
习题 ……………………269
解答 ……………………276
第五章 强相互作用系统 ……………………322
基本课题……………………322

§5.1 分子场近似……322
§5.2 布喇格-威廉斯近似……325
§5.3 合作现象……326
§5.4 带电粒子系统的平均势……330
§5.5 德拜-许克尔理论……331
§5.6 粒子系的分布函数……334
例题……335
习题……345
解答……352
第六章 涨落和分子运动论……389
基本课题……389
§6.1 涨落……389
§6.2 碰撞频率……390
§6.3 玻耳兹曼输运方程……392
例题……395
习题……403
解答……410
索引……452

第一章 统计力学原理

热力学是唯象理论，它以由经验事实归纳出的几个基本定律为基础．统计力学与热力学明显不同，它的目的在于提供一种演绎方法，从物质的原子或分子结构以及原子世界的基本动力学原理出发并与概率论的逻辑推理相结合，把我们从微观物理世界引导到宏观物理世界．它回答了这样一些问题：在热力学定律背后的微观世界的物理定律是什么，如何从这样的定律出发去"解释"热力学，以及为什么一个特定的物理系统会显示出这种热力学特性．如果深入钻研统计力学的基本原理，则会发现其中实际上含有非常深奥而困难的问题．但是作为初学者，如果过分关心这些问题，那是非常不聪明的．最重要的事情在于学习统计力学的思考方法以及怎样把统计原理应用于物理问题．

基 本 课 题

§1.1 微 观 态

微观态和宏观态：人们平常所观察到的物理系统是由大量的原子或分子组成的，因此具有巨大数目的动力学自由度．但在通常情况下只测量少数几个物理量，譬如说温度、压强和密度，即可描述系统的"态"．按这种粗略方式所定义的态称为宏观态（如热力学态）．另一方面，从动力学观点看，至少在原则上，可以通过尽可能精确地指定系统的所有动力学量的值来定义系统的态．这样的

态称为微观态.

经典统计力学和量子统计力学：建立在经典力学基础上的统计力学称为**经典统计力学**，建立在量子力学基础上的统计力学称为**量子统计力学**.既然在原子世界中严格正确的力学是量子力学，那么严格正确的统计力学就必然是量子统计力学.至于经典统计力学只有作为量子统计力学的某种近似时才可以说它是有用的.但是,从理论和教学的观点来看,经典理论就是在今天也有极大的价值,因为它使我们更清楚地理解统计力学的基本思考方法.

经典相空间：用$(q_1,q_2,\cdots,q_f)$和$(p_1,p_2,\cdots,p_f)$分别表示有f个自由度的系统的广义坐标和共轭广义动量.系统的微观态可通过指定$(q_1,q_2,\cdots,q_f;p_1,p_2,\cdots,p_f)$的一组数值来定义.以这$2f$个变数作坐标构成的$2f$维空间就是系统的**相空间**.相空间中的每一个点(相点)对应一个微观态.因此经典统计力学中的微观态形成了相空间中的连续点集.

如果用$\mathscr{H}(q,p)$表示系统的哈密顿量[*]，则系统的运动由以下正则运动方程确定：

$$\dot{p}_j=-\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial q_j},\quad \dot{q}_j=\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial p_j},\quad (j=1,2,\cdots,f) \qquad (1.1)$$

该方程组决定了P_t的运动，P_t为规定时刻t系统状态的相点.P_t的这种运动称为相空间中的**自然运动**.自然运动的相点轨迹称为**相轨道**(图1.1).对于保守系统,能量是常数,即

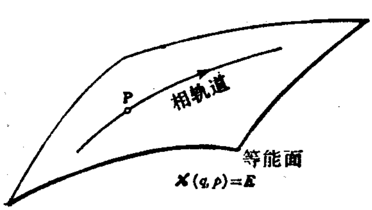

图 1.1

$$\mathscr{H}(q,p)=E \qquad (1.2)$$

所以相轨道必须处在等能面

*）这里将$q_1,q_2,\cdots,q_f;p_1,p_2,\cdots,p_f$简单地用$q,p$来表示——校者注.

(所谓“各态历经”面)上.

量子态：根据量子力学，p 和 q 不能同时精确测定(海森伯测不准原理)，因此经典相空间失去了严格意义.在量子统计力学中，微观态乃是在量子力学意义上定义的态. 特别是，系统的定态(定常运动状态)必须是由方程

$$\mathscr{H}\varphi_l = E_l\varphi_l \quad (l=1,2,\cdots) \tag{1.3}$$

所确定的量子态. 这里$\mathscr{H}$是系统的哈密顿算符，E_l 是量子态 l 的能量，φ_l 是描述量子态 l 的波函数.

量子统计力学中的微观态集合就是由量子数 l 所表示的量子态分立的可数集.(统计力学中通常是考虑局限于有限空间范围的系统，于是量子数 l 通常是分立的. 对于具有无限广延范围的系统，可以看成是具有有限广延范围系统的极限.)

§1.2 统计处理

当系统按宏观观测来说保持平衡不变时，从微观观点看，它却从来没有停止其运动变化，因此无法精确说明系统是处在哪一个微观态. 人们只能对系统的一切可能微观态的集合确定其概率.

对物理量观测值的基本假设：设想我们观测所考虑系统的某个物理量 A. 从微观观点看，A 是一个动力学量，是微观态的函数. A 的微观值在经典力学中用 $A(q,p)=A(\mathrm{P})$来表示 (P 为相点)，在量子力学中用它在量子态 l 的期待值[1)]

$$A_l = \int \varphi_l^* A\varphi_l d\tau \equiv \langle l|A|l\rangle \tag{1.4}$$

来表示. 宏观意义上的观测值 A_{ob} 必须是微观值A的某种平均

1) 1.4 式中的积分是对用来表示波函数的变数 $q_1,q_2,\cdots,q_f$ 进行的. 其中 $d\tau$ 是这些变数的空间的体积元.注意，量子态和经典力学中的相轨道相对应，因此 A_l 就和对这种轨道所取的平均值相对应.

值，即

$$A_{ob}=\bar{A} \tag{1.5}$$

微观态的实现概率：设$\mathfrak{M}$是在一定宏观条件下，系统的一切可能实现的微观态集合．在经典意义上$\mathfrak{M}$是相空间中的某个子空间，在量子力学意义上$\mathfrak{M}$是系统量子态的某个集合．这些微观态的实现概率被定义为：相空间体积元 $\Delta\Gamma$ 中一个微观态的实现概率：

$$Pr(\Delta\Gamma)=\int_{\Delta\Gamma} f(\mathrm{P})d\Gamma, \quad (\Delta\Gamma\in\mathfrak{M}) \tag{1.6a}$$[1]

或量子态 l 的实现概率：

$$Pr(l)=f(l), \quad (l\in\mathfrak{M}) \tag{1.6b}$$

就是说，通过概率密度 $f(\mathrm{P})=f(q,p)$或概率 $f(l)$ 来定义微观态的实现概率．$f(\mathrm{P})$和 $f(l)$ 有时简称为分布函数[2]．如果给出了分布函数，则平均值(1.5)可明显地写成

$$A_{ob}=\bar{A}=\int_{\mathfrak{M}} A(\mathrm{P})f(\mathrm{P})d\Gamma \tag{1.7a}$$

$$\bar{A}=\sum_{\mathfrak{M}} A_l f(l) \tag{1.7b}$$

统计系综：为了使这种概率思想尽可能清楚，让我们考虑一个假想的由巨大数目系统组成的系综，其中每一个系统的结构都和所观测的系统相同，并假设从系综里任意选出的一个系统出现在某个特定微观态的概率由(1.6a)或(1.6b)式给出．对于这个假想的系综，(1.5)式可以写成

$$A_{ob}=A \text{ 的系综平均值} \equiv \bar{A} \tag{1.8}$$

统计系综可由表示其特性的分布函数定义．最基本的系综是下节

---

1) 相空间体积元用 $d\Gamma$ 表示：$d\Gamma=dq_1dq_2\cdots dq_f dp_1dp_2\cdots dp_f$.

2) 在数理概率论中，例如在一维情况，分布函数通常定义为

$$\int_{-\infty}^{x} f(x)dx=F(x)$$

在统计力学中，"分布函数"一词通常是不严格的.

就要讨论的微正则系综，但我们也要考虑到对应于各种物理条件的许多其他系综(见(1.12)和(1.13)式).

理想气体、Γ 空间和 μ 空间：直到现在我们一直把所讨论的整个系统作为统计处理的对象．这是统计力学，特别是吉布斯所建立的统计力学的一般观点．如果所考虑的系统是理想气体或近似理想气体，则可把各个分子作为统计单元，并把整个气体看作是由这些单元组成的真实系综．在作为统计力学原型的气体分子运动论中就曾采用过这种观点．从这种观点看来，在经典统计力学中重要的是以分子的位置 $\boldsymbol{x}$ 和动量 $\boldsymbol{p}$ 为自变量的分布函数 $f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{p})$．利用这个分布函数，可把气体分子系综里的一个分子坐标取 $\boldsymbol{x}$ 到 $\boldsymbol{x}+d\boldsymbol{x}$ 间的值，动量取 $\boldsymbol{p}$ 到 $\boldsymbol{p}+d\boldsymbol{p}$ 间的值的概率写为

$$f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{p})d\boldsymbol{x}\,d\boldsymbol{p} \tag{1.9}$$

稀薄气体的大部分性质都可从这个分布函数导出．这是 6 维空间中的分布，人们常把这种 6 维空间称为 μ 空间．气体的 N 个分子的相空间称为 Γ 空间．

麦克斯韦分布：在高温热动平衡态中，稀薄气体的分布函数由下式给出：

$$f(\boldsymbol{p})=\frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}}\exp\left[-\frac{1}{2mkT}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)\right], \tag{1.10}$$

其中 T 是绝对温度，m 是分子质量，k 是玻耳兹曼常数．这个麦克斯韦分布可用各种方法导出．将在§1.15 中讲述这个分布的最普遍的推导方法．

§1.3 等权原理和微正则系综

当一个由大量粒子组成的系统（更普遍地说是含有大量自由度的系统）长时间和周围环境隔绝时，它最后将达到热动平衡态．在这种状态下此系统的总能量是常数，于是可假定总能量为固定

值 E，具有容许偏差为 δE. 这是规定的宏观条件. 在这种条件下[1)]，微观态的集合 $\mathfrak{M}(E,\delta E)$，在经典意义上是：相空间中介于两个等能面 $\mathscr{H}=E$ 和 $\mathscr{H}=E+\delta E$ 间的壳层状子空间；在量子力学意义上是：能量本征值在区间 $E<E_l<E+\delta E$ 内的量子态集合.

等权原理：在孤立系统的热动平衡态中，属于集合 $\mathfrak{M}(E,\delta E)$ 的各个微观态出现的概率相等，就是说，对于经典情况有

$$f(\mathrm{P})=\text{常数}=\left[\int_{E<\mathscr{H}<E+\delta E}d\Gamma\right]^{-1},\quad \mathrm{P}\in\mathfrak{M}(E,\delta E)\qquad(1.11\mathrm{a})$$

对于量子力学情况有

$$f(l)=\text{常数}=\left[\sum_{E<E_l<E+\delta E}1\right]^{-1},\quad l\in\mathfrak{M}(E,\delta E)\qquad(1.11\mathrm{b})$$

微正则系综：由等权原理所定义的统计系综，或更准确地说是由概率分布(1.11a)或(1.11b)所定义的统计系综，称为微正则系综，而这种分布称为**微正则分布**. 这样一来，微正则系综是描述达到热动平衡的孤立系统.

经典极限($\delta E\to 0$)：对于经典情况可取极限 $\delta E\to 0$，并取等能面 $\mathscr{H}=E$ 上的集合 $\sigma(E)$ 代替 $\mathfrak{M}(E,\delta E)$. 于是 (1.6a) 和 (1.11a)两式就由

$$Pr(\Delta\sigma)=\int_{\Delta\sigma}f(\mathrm{P})d\sigma,\quad \mathrm{P}\in\sigma(E)\qquad(1.12\mathrm{a})$$

或

$$f(\mathrm{P})d\sigma=\frac{d\sigma}{|\mathrm{grad}\,\mathscr{H}|}\bigg/\int_{\mathscr{H}=E}\frac{d\sigma}{|\mathrm{grad}\,\mathscr{H}|}\qquad(1.12\mathrm{b})$$

所代替，其中 $d\sigma$ 是等能面上的面积元，而

---

1) 在某些情况下，还可规定总动量或总角动量等其他运动常数. 在这样情况下 $\mathfrak{M}$ 要进一步受限制.