

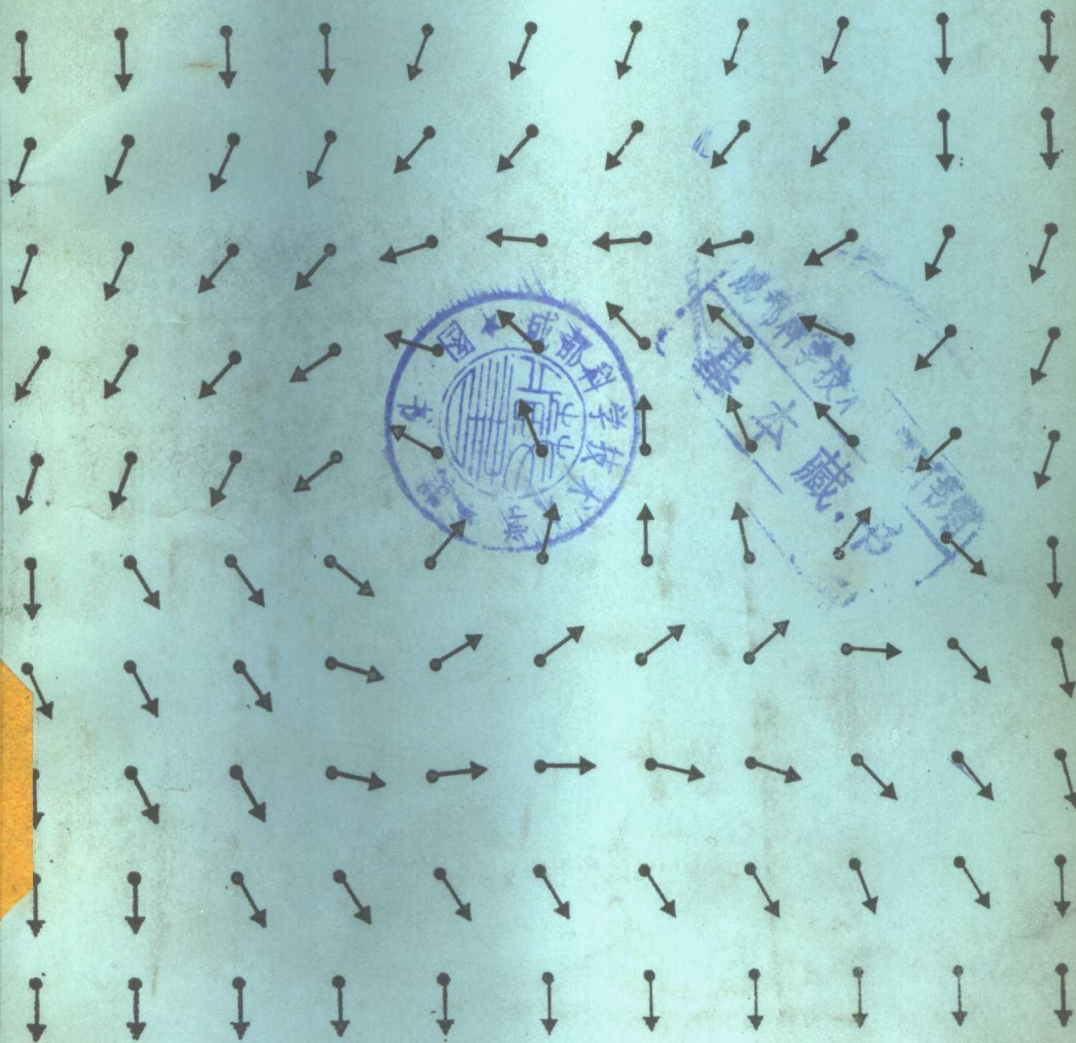
學力統計

880387

著庚上馬

3313

7120



環華出版事業公司 榮譽發行

3313

7120 - 830387

3313

7120

馬 上 庚 著

統計學

辜 祖 文 題



統計力學

著 者：馬上庾

發行者：環華出版事業股份有限公司

發行人：石資民

地 址：台北市南京東路三段二號

電 話：5811146(五線)5974235(五線)

劃撥帳號：174133(環華帳號·全省統一)

新聞局登記證局版台業字第二二〇一號

中華民國七十一年十二月初版

定 價：400元

版權所有·翻印必究

序

本書是供研究所教學和參考之用。統計力學是一門基礎科學。近十幾年來，這門科學擴充得很快，是個研究熱門。本書的目的，不是在把這門學問作通盤介紹，而是把最基本的觀念陳述清楚，再用一些較新的題材，來作為應用例子。概念和應用並重。

今天的統計力學，已分科太細，應用太廣。讀者不可能讀一兩本教科書而成專家。教本的目的，只是幫忙讀者打穩基礎，把一些基本觀念弄清楚，學一兩手簡單的「招術」，以免以後自闢門路時吃虧。目前市上教本甚多，不乏經典之作，但在觀念上，題材上，已略嫌陳舊。新書多偏於專門。時人多急於研究，少致力於教本。再者新知累積太快，寫一本長久性的教本，已是絕頂困難的事。此書是一本簡短的書，供一時之需。希望對今天的讀者有所助益。

統計力學是理論物理的一部門。它最出色之處，是它的應用。應用範圍包括物理、天文、化學、材料、以至於生物學。它是一個非常方便的工具，使我們能把物質的分子結構性質，和大尺度的熱力、電磁等性質，連接起來。就難易程度來說，統計力學的應用大致可分成「初等」和「高等」。初等部份大致是「理想

氣體」，包括量子理想氣體。凡是粒子間交互作用不重要的情形，如自由電子模型，都包括了。其應用已非常廣泛。高等部份是對交互作用的討論，應用在交互作用很重要的情況，如變態現象。高等部份自然是困難得多。除了少數特殊情形，近似法和數值計算是僅有的解法。簡單、有效的近似法，往往是把問題簡化成某一種理想氣體模型。「平均力」近似法是一個重要的例子。

在我看來，高等統計力學是在固態物理興起之後的產物。雖然在四十年前統計力學和變態現象的關係已建立，但大多數的應用、發展，却是近二十年的事，尤其是近十年來，更為蓬勃。大多數的應用，都是應固態物理之用。原因是固態物理現象繁多，實驗方法突飛猛進，而所觀測的物質，仍不似生物物體之複雜，因此理論的分析還大致可以配合。許多新的觀念，都是從固態物理得來。

本書的大部份篇幅，用在例子的討論。初等的例子用來澄清觀念，高等例子用來討論現象和方法。事實上，基本觀念和應用是不能分開的。本書所有的例子，直接或間接，多少都是用來陳述一些基本觀念。應用例子的選擇，力求簡明，所以都是些極其簡單的模型。題材比較偏重於和固態物理有關的。我盡量選比較新的、有趣的、能激發讀者思考的題材。這本書

應該可使讀者略窺統計力學的新貌。

我寫這本書的動機之一，是藉此發表一點自己的意見。我對一些基本觀念的看法，和傳統的看法不大一樣。我覺得統計力學是一門「頭重腳輕」的學問。也就是說，有很多成功的應用，但對基本原理的了解，却是很幼稚。但一般教本，常把統計力學看成一門完美無缺的學問。

大致說來，統計力學是以一些計算法則為中點，而後向上討論法則的應用，向下討論它的根源。（這些計算法則可以說是波次曼的求熵公式，或可以說是某形象發生機率和 $e^{-H/T}$ 成正比， H 是該形象的能量， T 是溫度）。應用方面的材料，琳瑯滿目。但追溯根源的材料，相形之下太少，更少有適用於教本者。原因之一是多年來應用的成功，使人對這計算法則有了很強的信心。雖然對它的來源不清楚，只要會用它，也就不管清不清楚了。

還有一個原因是對根源的不了解。也就是說，至今仍不知道如何從力學觀點來了解這些計算法則。這些法則至今仍是一假設。許多書都是以計算法則為起點，不問根源，把這門學問看成一門純計算的學問。這種看法並無可厚非。糟的是，許多教本為了對學生有個交代，搞一些似通非通的花言巧語，企圖把這些法則說成一個已成立的「定律」。學生不懂，反正沒關

係，只要到時會用法則帶公式解題目就行。這是我以前的學習經驗。

當然，許多成功的應用，並不需要深刻、正確的了解。這是科學發展的一大特色。不過，應用一推廣，遲早會出皮漏，進一步的了解就成了急務。今天，統計力學的發展，已到了必須追溯根源的時候。

這統計力學的假設，事實上是一個「獨立性」或「不規則」性的假設。如果能了解這假設，則有助於了解所有其他不規則現象，例如計算機的隨機數程式，反之亦然。

我以為對科學，或對一切學問，最基本的必要態度是「知之為知之，不知為不知。」所以，這本書很注重統計力學的弱點，計算法則的限度，及可疑的地方。雖然本書對重要的問題沒有解答，但盡量把問題說清楚。

從力學，電磁學的經驗，學生們總習慣於明確的定律。在此我却會一直提出各種靠不住的地方。因此會帶來一種不安全的感覺。我希望這種不安全感會使讀者變得小心一點，養成懷疑的習慣。

本書分七篇，共三十章。這七篇是

第一篇	平衡	第一至四章
第二篇	假設	第五至九章
第三篇	機率	第十至十九章

第四篇	應用	第十四至十九章
第五篇	變動	第二十至二十二章
第六篇	溯源	第二十三至二十六章
第七篇	凝結	第二十七至三十章

第一篇可以說是一個「準備活動」，複習一下常用的觀念和名詞，將理想氣體(包括量子氣體)的種種溫習了。

第二、三、六篇著重在基本觀念的討論。統計力學是建立在一個大膽的假設上，這假設的含義並不是很明確。本書從分子運動的觀點來討論這假設，避免抽象的觀念，如「系集」。我的看法是，這系集觀念是不必要而且不合事實。機率在此是統計數字，一個工具，不是一個原理。

第五篇討論一些不平衡的現象，目的是要討論平衡的維持。暫穩態、數值演象包括在這篇。

第四、第七篇著重在現象的分析，即應用。包括一些較新的題材，如凍結雜質，超流性，二度空間的電荷氣體，等等。這些內容不是報導文獻中的成果，而可說是把我的一點研習感想，用最直截的方式，寫出來供讀者參考。我對這些題目的看法，並不一定是最正確的，而且可能偏見頗多。讀者善自斟酌。

本書的討論，不太嚴密，也就是說，許多結論都沒有嚴密的證明，而只用些簡單的例子來示範一下。

這並不是說嚴密的證明不重要，而是它超出了我的知識範圍。本書的數學水準不高，用到的數學技巧也不多。可以說完全沒有複雜的計算。複雜的計算非常重要，但我以為只有讀者自己實地去計算才能學到計算方法。在書中講一大堆不會有太多好處。

有些十分重要的材料嫌太專門，沒有納入本書，例如臨界現象和「歸元群」，（雖然變態現象頗佔了一些篇幅）。不平衡現象談得很少。應用例子偏重於簡單的固態物理問題。熱力學也講得很少。抽象的，形式上的東西儘量避免。有些材料，僅見於雜誌，而尚未見於其他書本，如第十四章講的均功係數和碰撞時間的關係，第二十四章講的重聚現象，二十五章的從軌跡求熵。許多重點、說法和一般教本不同，如強調觀測時間和平衡的關係，暫穩態的重要，及超流態和「繞圈數」之守恒的密切關係，等。

閱讀本書，並不需要很深的數學修養。大學量子力學所用的數學就夠了。物理方面，讀者需有大學程度的力學、量子力學、熱力學、電磁學的常識。本書對讀者的要求，主要是謹慎，獨立的思考。統計力學在基本物理學中，是最難的一門。本書不是容易唸的。習題是內容中重要的一部份。不做習題，則不但應用技術學不到，基本觀念也不會學到。

讀者須牢記：這本書上說的，或其他書上說的，

都不是您自己的見解。自己對統計力學的看法，是要自己去思考，去建立。這本書和其他的書，只是作您的參考，不是要牽著您走。

我寫這本書還有一個動機。有鑑於今天中文科學書籍之極度缺乏，這本書雖不足以有很大的作用，但至少有一點點幫助。我深信基礎科學，如不用本國文字，一定說不清。教本必須國人自寫。近百年來科學人員多習慣於用外文寫研究報告。請他用中文寫書，就說「我不能」。事實上是「不爲」，非不能也。我自己國文程度甚差。寫此書，是一大膽嘗試。開始覺得生硬，但很快就很順手了。到底科學不是文學。用本國文字寫科學書，只要有內容，文字絕無問題。本書如不易讀，主要是內容難懂。作者的國文差，是次要原因。

這本書的大部份，是在民國六十六年及民國七十年，我在清華大學執教時所寫。許多位教授和同學，給了我指示，幫助及鼓勵，特別是李怡嚴、單越、閻愛德、倪維斗、石育民、黃幸美、郎棣、顏晃徹、陳通等教授，及林其隆、楊芳鏗、陳俊良、林達觀等同學。在此向他們致謝。清華物理研究所的行政、文書同仁也給了我不少協助，特別是列位所長及張月梅小姐，我也一併致謝。

我更要謝謝我父、母親。對我的工作，他們一向

盡心盡力支持。這本書得以順利完成，也靠他們的鼓勵和支持。我對他們，却少有孝敬。今以此書獻，以略慰慈心。

本書內容，待指正之處甚多。希望科學界人士不吝賜教。

民國七十一年春，馬士庚謹識

注意事項

1. 教學和閱讀

本書提供一學年（九個月課程）的教材。主要對象是物理、材料科學、化學的研究生。

大致上，前三篇較淺易，後四篇較深，每一章都是由淺而深。教材的取捨，當然是由教師斟酌學生的程度和需要，及教師自己的意見來決定。以下是幾點建議，並指出一些教學、閱讀該注意的事項。

(甲) 請特別注意討論，分析不同的看法，不要用教條式的講法。頭三篇的材料，最好不削弱。第六篇是總論性的，亦不應略去。

(乙) 數學式子的推導，不可忽略。本書避免了任何繁雜的計算，目的是使學生可以把書中所有的式子的推導做一遍。推導的主要功效是了解各種近似，假設的意義和效果。

(丙) 每一章後，有討論問題。這些問題包括許多常見的練習題。但也有很多供討論用的，沒有「標準答案」，我自己也不知道如何回答的問題。此類問題，不應忽略。

(丁) 本書所列參考資料，並非必要教材，而是供進一步研習參考之用，或僅指明圖表的來處。我以為，研究所教學，仍應以訓練學生自己的思考為主。先自己想，再去翻書刊，以查出某一項特別資料。自己觀念越清楚，參考資料越有用。當然，多看參考書，仍是有用的。見多則識廣。可惜的是，今天大部分科學文獻是外文書刊，不易吸收。（不過，如果基本觀念清楚，常識夠，外文學書刊並不很難讀。觀念不清，外文再好也沒用）。因此，教師的任務，也要包括介紹一點其他資料，以充實教材。統計力學的中文教本和參考書籍，為數亦不少。教師和學生應多涉獵。

(戊) 學習時遭遇困難的原因，大多是初級的東西沒學好，或忘了，不是新資料太難，也不是缺乏參考書。常常複習初等的材料，是十分重要的。「溫故而知新」，真是再正確不過。

2. 名詞

今天的科學，有一特點，就是名詞和術語的泛濫。（西方的拼音文字，很適合於大量製造新字，只可惜除了幾個專家之外，沒人看得懂，過一段時間，字又被改了，或忘了）。因此有人誤以為學習科學，就是認些名詞，說幾句術語。這種誤解，中外都常見。

對一門基礎科學而言，名詞術語並不重要。教本的目的，是把一套基本觀念，分析方法說清楚。重點在解釋，並不需要很多術語或名詞，更不需要外國文字。

名詞、術語不是科學的本身，純是一種習慣，是一種表達工具。越少，越簡單，越好，但不能沒有。初等科學的名詞術語，早已通用於中學教本及常識書刊。本書亦沿用之。至於高等科學，由於中文書刊少，還沒有建立一套基本的名詞術語習慣。本書大致沿用教育部審訂者，（見「科學大辭典」，自然科學文化事業公司，民國七十年版），即照英文名詞習慣直譯者。但英文名詞用法不合理之處甚多，習慣亦多有不合用於中文的。因此，本書自訂了少數名詞。例如，本書不用「罕米吞函數」，而用「總能函數」；或「能量函數」。我以為，像能量這樣常用的觀念，不該沿用英文人名的用法。還有幾個：不用「化學勢」，用「人口壓」。不用「玻色粒子」，「費米粒子」，而用「合羣粒子」，「不合羣粒子」，等。閱讀本書時，自然會了解這些名詞的用意。既然中文科學名詞還沒有一套習慣用法，本書的用法，可算是一點建議。希望讀者勿在名詞術語上花工夫。教本的內容，在討論和解釋，不在名詞和術語。更切忌把中文名詞翻成英文，發現見過這英文字，就自以為懂了。認得英文名詞和了解名詞的意

義，完全是兩回事。

3. 單位和常數表

爲求討論的方便，數學式子的簡短，本書把熱常數 k （即波次曼常數）設爲 1，常見的 kT 只寫成 T 。溫度 T 看成一能量，能量亦可用溫度單位度量。量子常數 $\hbar$ （即普朗克常數除以 2π ），亦設爲 1。不過在這些常數的角色不明顯時，還是寫出來。以下單位和常數表可以作換算之用。

熱常數 k = 每 1°K 的能量，即

$$\begin{aligned} k \times 1^\circ\text{K} &= 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg} \\ &= 8.62 \times 10^{-5} \text{ eV} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{克分子數 } N &= \text{每克分子量物質中的分子數} \\ &= 6.02 \times 10^{23} \end{aligned}$$

$$\text{氣體常數 } R = kN = 1.98 \text{ 卡/克分子}。$$

$$\text{注意：} 1 \text{ eV} \approx 10^4 {}^\circ\text{K}，$$

$$1 \text{ 卡/克分子} \approx 0.5 {}^\circ\text{K/分子}。$$

$$\text{量子常數 } \hbar = 1.05 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}。$$

$$h = 2\pi\hbar。$$

$$1 \text{ eV}/h = 2.42 \times 10^{14} \text{ sec}^{-1}。$$

$$\text{電子質量} = 1.67 \times 10^{-24} \text{ 克}。$$

$$\text{電子質量} = m = 9.11 \times 10^{-28} \text{ 克}。$$

$$\text{電子電荷} = -e，$$

$$e^2 = (4.80 \times 10^{-10})^2 \text{ erg} \cdot \text{cm}。$$

$$\text{氫原子半徑（波耳半徑）}$$

$$= a = 0.529 \text{ \AA}。$$

$$\text{氫原子電子束縛能量} = e^2/2a$$

$$= 13.6 \text{ eV}。$$

$$\text{波耳磁矩} = \mu_B = e\hbar/2mc = 9.27 \times 10^{-21} \text{ erg/G}$$

$G = 1$ 高斯。

4. 常用數學資料表

以下列出幾個常用公式及數字，這並不能取代數學手冊，但在手邊沒有手冊時，可能會有幫助。

(甲) δ 函數

$$\theta(x) = 1, \quad x > 0,$$

$$= \frac{1}{2}, \quad x = 0,$$

$$= 0, \quad x < 0.$$

$$\frac{d}{dx} \theta(x) = \delta(x),$$

$$\int_a^b \delta(x) dx = \theta(b) - \theta(a),$$

$$\delta(ax) = \delta(x) / |a|,$$

$$\operatorname{sgn} x = x / |x|,$$

$$\frac{d}{dx} \operatorname{sgn} x = 2 \delta(x)$$

$$\delta(x-a) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ik(x-a)},$$

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x-a-nb) = \frac{1}{b} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{i(2\pi n/b)(x-a)}.$$

(2) 常用數據和公式

$$\Gamma(n) = (n-1)!。$$

$$\int_0^{\infty} dx \, x^n e^{-x} = \Gamma(n+1) = n!。$$

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi} = 1.772。$$

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \sqrt{\pi/2}。$$

$$\ln \Gamma(1+x) = -Cx + O(x^2)。$$

$$C = 0.5772 = - \int_1^{\infty} e^{-x} \ln x \, dx。$$

$$N! = N^n e^{-n} (2\pi N)^{1/2} \left(1 + \frac{1}{12N} + \frac{1}{288N^2} + \dots\right)$$

$$\int_0^{\infty} \frac{dx}{e^x + 1} = \ln 2。$$

$$\int_0^{\infty} \frac{x \, dx}{e^x + 1} = \frac{\pi^2}{12}。$$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^2 \, dx}{e^x + 1} = \frac{3}{2} \zeta(3)。$$

$$\zeta(3) = 1.202$$

$$\int_0^{\infty} \frac{x \, dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^2}{6}。$$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^2 \, dx}{e^x - 1} = 2\zeta(3)。$$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15} .$$

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2/2a^2} e^{-ikx} \\ = \sqrt{2\pi a^2} e^{-1/2 k^2 a^2} . \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tanh^{-1} x &= \frac{1}{2} \ln \frac{1+x}{1-x} \\ &= x + \frac{x^3}{3} + \dots . \end{aligned}$$

$$\operatorname{ctnh}^{-1} x = \frac{1}{x} + \frac{1}{3x^3} + \dots .$$

(丙) 方便數字

$$\ln 2 = 0.693 ,$$

$$\ln 10 = 2.30 ,$$

$$\sqrt{\pi} = 1.77 .$$

$$6! = 720 , \quad 9! = 362880 ,$$

$$12! \approx 4.8 \times 10^8$$

$$2^{10} = 1024 , \quad 2^8 = 32768 , \quad 2^{20} \approx 10^6 .$$