普通高等教育“十三五”规划教材

统计热物理学

赵 柳 编著

科学出版社

普通高等教育“十三五”规划教材

统计热物理学

赵 柳 编著

科学出版社
北 京

内 容 简 介

本书是为适应新时期高等学校热力学与统计物理课程的教学要求而编写的新型教材，可用于各种不同教学时数和课程深度的教学. 本书在逻辑体系上进行了一些新的尝试，将热力学和统计物理有机地融合在一起，以系综理论为基础，以宏观物质结构为主线，注重基本概念、基本逻辑的阐述以及数学表述的严谨性，大幅压缩传统课程中比例偏重的热力学部分，重点突出热力学势的核心地位，同时不再将玻尔兹曼分布、玻色-爱因斯坦分布以及费米-狄拉克分布当作最概然统计来介绍，而是将它们当作系综统计在统计独立子系上的直接应用来讲授. 此外，在涉及非平衡宏观系统的部分还纳入了一些较新的进展.

本书可作为普通高等学校物理学类专业本科生或研究生学习热力学与统计物理的教材，也可作为专业研究人员的参考手册.

图书在版编目(CIP)数据

统计热物理学/赵柳编著. —北京：科学出版社，2019.4

普通高等教育“十三五”规划教材

ISBN 978-7-03-060735-5

Ⅰ. ①统… Ⅱ. ①赵… Ⅲ. ①热力学②统计物理学 Ⅳ. ①O414

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019) 第 044151 号

责任编辑：罗 吉 陈曰德／责任校对：杨聪敏

责任印制：张 伟／封面设计：迷底书装

科 学 出 版 社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码：100717

http://www.sciencep.com

北京建宏印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019 年 4 月第 一 版 开本：720 × 1000 1/16

2019 年 4 月第一次印刷 印张：24 1/4

字数：489 000

定价：59.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换)

谨以此书献给我所有的亲人

祝福健在的

怀念逝去的

前　言

热力学和统计物理是高等学校物理学类本科教育中非常重要的教学内容. 多年来, 随着教学改革的不断延续, 国内热力学和统计物理的教学方式、教学内容乃至教学体系也在不断演化. 从课程设置上看, 早期国内很多高校都有一个独立进行"热力学"和"统计物理"教学的阶段, 而目前绝大多数院校都将两者合并为单一的"热力学与统计物理"课程. 从教学体系上看, 多数院校仍坚持从王竹溪先生起就持续实践的、将"热力学"和"统计物理"各自体系独立安排的方式, 因此"热力学与统计物理"课程本质上依然是两门独立科学的拼合. 这一类别的教学参考书以汪志诚的《热力学 • 统计物理》为典型代表, 被国内多数高校所采用. 近年来也有一些院校尝试将热力学完全或部分地融入统计物理的体系中, 以统计物理为主线形成"统计热力学"教学体系. 在这方面, 梁希侠、班士良所编著的《统计热力学》是一个成功的范例. 从教学时数安排上看, 国内高校"热力学与统计物理"课程的教学时数从 80 学时、72 学时、64 学时到 56 学时、48 学时乃至 32 学时的安排都有, 因此各学校实际安排的教学内容差异极大, 很难找到一本适用于各种不同教学时数的优秀的教学参考书.

本人从 2006 年起接手南开大学"热力学与统计物理"课程的主讲工作. 十余年来, 针对教学时数的变化、教学内容及教材的选择等进行了多种尝试. 从教学体验、同行交流和学生反馈中, 本人发现: 传统的教学体系固然有其优越性, 例如, 课程体系经过多年锤炼更为成熟和完善、尊重历史发展的脉络对最概然统计和系综统计分别进行讲述、重视基本概念对更复杂的宏观现象和宏观过程进行简化和抽象使学生更易理解和接受等, 但是这一教学体系也存在一些不尽如人意之处, 例如, 对实际宏观系统的性质及可能经历的过程描述过于简化、学生学完以后依然不会分析实际的宏观现象和过程, 传统热力学的知识和结论罗列过多、但是难以理出一个简单头绪, 课程体系相对庞大、在有限的教学时数内难以取舍等. 与此同时, "热力学与统计物理"的教学内容也受到先导课程"热学"的挤压. 在多数高校中, "热力学与统计物理"的某些传统教学内容已经在事实上成为"热学"课程的一部分, 在有限的教学时间中重复这部分内容不仅在时间上不够经济, 而且也会使学生感到困惑. 为了适应新时期的教学要求, 本书将尝试一种稍微不同的教学体系, 借鉴梁

希侠、班士良在《统计热力学》中将热力学与统计物理进行融合的理念, 对传统的教学内容进行提炼, 其中, 对热力学部分进行大规模的浓缩, 突出热力学势的决定性作用; 在涉及统计方法时以系综统计为主框架, 不再安排单独的最概然统计章节; 同时以宏观系统的类型作为叙述主线, 形成以系综理论支撑、以应用和实例为主导的 "统计热物理学" 体系. 与梁希侠、班士良的《统计热力学》相比, 本书更倾向于将统计物理学的手段融入热力学的逻辑框架内, 而不是将热力学分解于统计物理学的框架之中.

应该指出的是, 本书无意引起不同教学方法和体系之间的争议. 不同的体系可能各有其适合的教学时数或教学对象. 尽量尝试各种不同的方案来讲授传统的理论课程, 并在实践中积累相关的经验, 以期实现教学内容和教学手段的现代化, 这原本就是教学改革所要尝试的内容. 另外, 将热力学与统计物理进行适当的融合是近年来国际上进行与宏观现象相关的物理教学的一种共同倾向. 在本书结尾处提供的参考文献中, 有不少著作都是将热力学和统计物理以各自的方式进行融合处理的. 将国际上先进的教学理念和教学体系引入国内高等学校也是本书的目的之一, 出于这个缘故, 在本书部分章节中对一些具体问题的处理借鉴了同类著作的方法.

除了探索新的教学体系和引进国外的先进教学理念之外, 本书也包含了编者在多年教学实践中总结出来的一点新的观点和方法, 其中最主要的部分是在第 1 章中关于宏观系统的微观态空间的刻画以及微观态分布函数的推导过程. 本书引入了一个新概念, 即*统计独立开放子系*. 在已往的教材中, 统计独立子系基本上都等价于近孤立子系. 而利用本书所引入的统计独立开放子系的观点可以非常简单地一次性得到适用于所有宏观系统的微观态分布函数, 不同类型的宏观系统区别仅在于微观态空间不同, 但是微观态的分布函数却在形式上相同. 这种观点给出的配分函数与吉布斯统计系综完全相同, 因此不会破坏既有的理论成果. 引入统计独立开放子系带来的一个额外好处是经典系综分布函数中会自动出现一个因子 $1/h^{DN}N!$, 这样就有效地回避了传统吉布斯系综理论总会遇到的吉布斯佯谬. 本书的另一个尝试是对于不涉及电磁相互作用的物理问题尽量保持系统空间维度的一般性, 因此所得的部分结果不仅适用于 3 维宏观系统, 也适用于表面甚至线状的系统.

教材中通常都会配有一定数量的习题, 用以帮助读者加深对正文内容的理解, 或者检验读者对正文知识的掌握程度. 本书中的习题数量不多, 且其中多数是将正文中为了节省篇幅不便展开的话题交代给读者自己去完成. 这样一方面可以节省正文的篇幅和相应的教学时间, 另一方面还可以增加读者的参与感, 因为有些必要的知识和结论正是在这类习题的完成过程中掌握的. 出于这一目的, 本书不会提供习题答案, 并且将来也不准备单独出版习题解答.

在本书的构思、写作以及教学试用过程中得到不少同事和学生的帮助和反馈. 其中, 同事王玉芳提供了部分参考资料; 郝鑫、孙源、吴滨、徐皓等博士生多次承担

了助教工作, 为本书部分内容的细节推敲提供了宝贵意见; 史文禄、姚宏、刘千锐等多位听课的本科生或对本书初稿中一些不够准确的陈述提出了中肯的修改意见或发现了一些打印错误. 除以上直接提到名字的同事和学生以外, 还有更多的同行和学生通过平日的学术讨论、提出具体问题等不同方式, 促使本人对书稿中各种概念和命题的表述进行更为深入和细致的思考. 在此对以上提供帮助的人士表示感谢. 要特别感谢的是同事刘松芬, 她在得知编者在写本书的初稿后主动要求对全书的文字和公式进行校对, 并且提出了细致的修改意见.

本书可作为高等学校物理类、化学类专业的热力学与统计物理课程的教材或参考书, 也可作为学习固体物理、材料物理的辅助教材或者作为专业研究人员的参考手册. 限于本人的知识和能力, 书中不妥之处在所难免, 望广大读者批评指正.

赵　柳

2018 年 2 月于南开大学

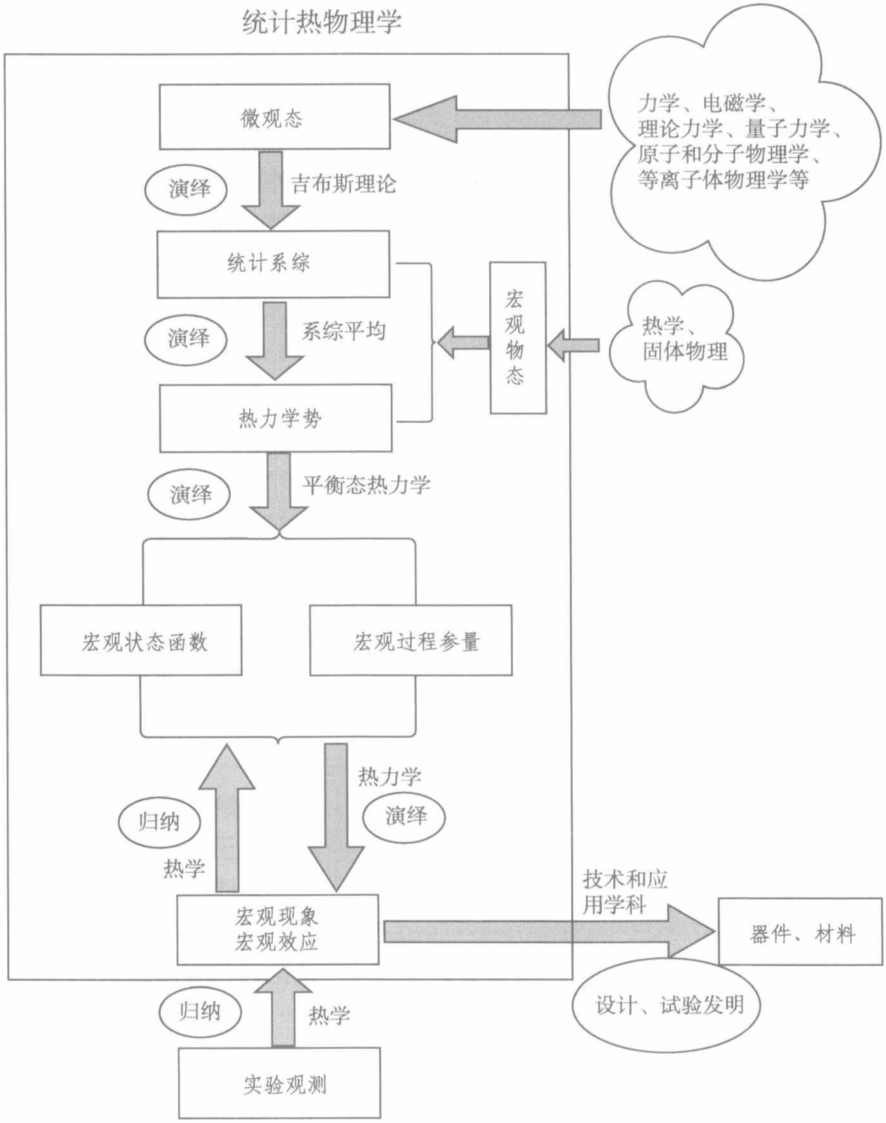
建 议 学 时

章节	建议学时数
第 1 章	10 学时
第 2 章	6~8 学时
第 3 章	6~7 学时
第 4 章	5~6 学时
第 5 章	5~6 学时
第 6 章	7~8 学时
第 7 章	6 学时
第 8 章	8~10 学时
第 9 章	8 学时
第 10 章	5 学时
总计:	66~74 学时

课程内容安排建议

总学时	章节选择
36 学时	第 1~5 章
42 学时	第 1~6 章
48 学时	第 1~7 章，或者第 1~6 章和第 8 章 8.1~8.6 节
54 学时	第 1~8 章，或者第 1~6 章和第 8、9 章部分内容
64 学时	第 1~9 章
72 学时	第 1~10 章，其中第 8、9、10 章部分内容选讲

课程逻辑框图


统计热物理学
微观态
演绎
吉布斯理论
统计系综
演绎
系综平均
热力学势
演绎
平衡态热力学
宏观状态函数
宏观过程参量
归纳
热学
热力学
演绎
宏观现象
宏观效应
归纳
热学
实验观测
力学、电磁学、
理论力学、量子力学、
原子和分子物理学、
等离子体物理学等
宏观物态
热学、
固体物理
技术和应
用学科
器件、材料
设计、试验发明

目　　录

第1章　热力学与统计物理的基本知识

学习目标与要求

(1) 了解热力学与统计物理学的区别和联系，掌握微观态和宏观态的描述方法.
(2) 区分不同类型的宏观系统（孤立系、封闭系、开放系）.
(3) 初步了解宏观系统处于不同微观态的概率分布函数.
(4) 掌握熵的概念以及熵增加原理.

1.1　物理系统及其状态描述

物理学是研究物理系统的物质构成、存在状态及其演化规律的科学. 所谓物理系统, 指的是自然界中客观存在的事物的一个子集. 系统的物质构成决定了它所含有的力学自由度数的大小. 在描述物理系统的状态及其演化规律时, 经常可以对实际物理系统进行某种程度的抽象, 因此系统的实际力学自由度数与描述该系统演化规律时所需要的抽象自由度数之间可能会有一定的差异, 后者可以被称为*有效自由度数*. 今后凡谈及自由度数时均指有效自由度数.

依其所含有效自由度数的大小, 大体可将物理系统划分为微观系统和宏观系统两大类. 其中, 微观系统指的是所含的有效自由度数有限, 因此适于用力学语言进行描述的系统, 也称为(广义的)力学系统; 宏观系统则是指所含自由度数非常巨大, 用力学语言进行描述不再可行的系统. 两类系统各自遵从相应的演化规律, 可分别称为微观规律(即力学规律)和宏观规律. 宏观系统与微观系统在物质的化学成分上可以没有区别, 但在物质总量上区别显著. 由此带来的一个后果是：宏观系统与微观系统各自遵从自己的演化规律, 彼此存在巨大差异. 可以认为宏观规律是物质总量充分累积并达到足够巨大的程度以后, 由大量的微观自由度的集体行

为演生[1]出来的、脱离了系统微观细节的另一个层面的新规律.

在认识微观系统和宏观系统的过程中, 不可望文生义地将它们理解为空间尺度微小或者庞大的系统. 实际上, 微观系统的空间尺度可以很大, 宏观系统的尺度也可以很小. 例如, 在研究太阳系中天体的运动轨道时, 可以将太阳系中较大的天体都抽象为质点, 这样, 整个太阳系就被抽象为总自由度数不是很大的一个力学系统, 可以被看作一个微观系统. 目前大规模集成电路的工艺已进入纳米级尺度, 但是在这样小的尺度上人们关心的仍然是器件的各种输运性质, 而后者是由大量的微观自由度集体决定的, 因此属于宏观系统的范畴. 另外, 一个物理系统被当成宏观系统还是微观系统有时是依我们所关心的具体物理特征决定的. 例如, 在前述例子中研究运行轨道时, 整个地球都可以被抽象为一个质点, 而当我们关心的是某一地区的天气状况时, 地球表面的大气系统则必须被当成宏观系统来刻画.

热力学和统计物理都是关于宏观系统的宏观规律的科学, 它们的区别在于热力学是建立在对宏观现象进行归纳总结出来的几个基本热力学定律的基础之上, 并主要通过逻辑演绎的方法进一步详细刻画宏观系统所共同遵从的演化规律的科学, 其分析宏观规律的手段与构成宏观系统本身的物质结构完全无关; 而统计物理则是以还原论为基本逻辑构架, 认为一切宏观现象和宏观规律都具有相应的微观起源, 并试图从宏观系统的微观构成以及微观状态的统计分布来导出宏观规律的科学. 由于宏观规律具有普适性, 与具体系统的微观细节无关, 利用统计物理的手段经过演绎得出来的关于宏观现象的描述最多只能是就具体的系统对热力学规律给出的验证, 我们永远无法期待通过统计物理给热力学规律一个完整的证明.

研究物理系统的状态及其演化规律, 首要的一点是建立恰当的状态空间.

对于微观系统, 最恰当的描述语言是力学语言. 作为力学系统定义中隐含的一部分, 自由度数是一个天然的守恒量, 而系统微观状态空间的维数与自由度数密切相关, 因此也是一个不变量. 给定一个微观系统, 其中所含的最基本的微观自由度在本质上都具有量子属性, 适于用量子力学进行描写. 量子力学描述系统力学状态的空间由可测力学量完全集的共同的正交完备本征态张成. 这样的状态空间是一个希尔伯特[2]空间. 如果系统中各微观粒子的德布罗意波长 λ 相比于其运动范围的空间尺度 L 非常微小, 即 $\lambda \ll L$, 或者系统的作用量 $A = \int \mathrm{d}t\mathscr{L}$ (其中 $\mathscr{L}$ 表示系统的拉氏量)相比于约化普朗克常量 $\hbar$ 非常大, 那么, 用经典力学的语言

① 演生(emergent), 也译作衍生、呈展.

② 希尔伯特(Hilbert, 1862-01-23~1943-02-14), 德国数学家, 是19世纪至20世纪国际上最重要的数学家之一. 希尔伯特空间是指配备了一个正定的完备内积的矢量空间.

来描写系统的微观态将是非常好的近似①. 这时的状态空间就退化为经典力学系统的相空间. 对于含有r个自由度的系统, 其相空间的维数为 $2r$, 由系统中各自由度所对应的广义坐标 q_i 和广义动量 p_i 张成. 一旦微观系统的状态空间被建立起来, 描写系统状态演化的任务就变成寻找和建立驱动状态演化的运动方程并予以求解.

另外, 对于宏观系统而言, 系统内部所包含的总自由度数(或者等价地描述为粒子数)未必是一个固定的常数, 从总自由度数非常大的宏观系统中移除一小部分自由度并不会对整个宏观系统的宏观性质造成可察觉的影响. 为了描述这样的系统, 依然需要建立合适的状态空间. 宏观系统的状态空间有两类, 即微观态空间和宏观态空间. 其中, 微观态空间与力学系统的状态空间描述方法非常类似, 但是由于自由度数或粒子数的不确定性, 需要将粒子数也当作一个描写微观状态的状态参数. 在每个给定的粒子数下, 对应的微观状态空间的维数都是非常巨大的, 以至于任何试图通过力学演化方程来确定系统微观状态演化过程的努力都失去了现实的可操作性. 所幸的是, 对宏观系统, 人们更多关心的往往是其宏观性质, 即系统的宏观态及其演化规律, 而后者对于系统微观状态的变更响应并不敏感, 完全可以假定系统的微观态是随机被占据的, 而系统的每个宏观状态参量则被认作是对相应的微观状态参量进行统计平均的结果. 这就是统计物理学描述宏观物性的基本逻辑.

1.2　微观系统的状态空间

微观系统就是力学系统, 其状态只能是微观态. 我们将分单粒子系统和多粒子系统来分别讨论微观系统的微观状态以及状态空间.

1.2.1　单粒子系统

考虑一个由单个质点构成的简单量子力学系统. 假设质点在有效维数为 D ②

① 在量子力学的路径积分表述中, 所有量子过程的振幅都由"虚时路径积分"

$$Z[J]=\int[\mathrm{d}q(t)]\mathrm{e}^{-\frac{1}{\hbar}\int \mathrm{d}t[\mathscr{L}(q(t),\dot{q}(t))+q(t)J(t)]}$$

决定. 当 $\int \mathrm{d}t\mathscr{L}\gg\hbar$ 时, $\mathscr{L}$ 取极小值的经典位形对路径积分的贡献最大, 其他非经典位形的贡献都可以忽略, 因此这时用经典力学来近似描述相应的系统是非常好的近似.

② 虽然常识告诉我们空间有3个维度, 但是热力学和统计物理经常被用来研究表面材料甚至线状材料, 在这些场合下, 空间的有效维度分别是 2 和 1. 因此, 在一些特定场合保持空间维度的任意性是有必要的. 若所涉及的问题对具体的维数敏感, 我们再将具体的维数代入进行分析.

的空间中运动. 在刻画质点运动的力学量算符中, 坐标算符 $\hat{\boldsymbol{q}} = (\hat{q}_1, \hat{q}_2, \cdots, \hat{q}_D)$ 和动量算符 $\hat{\boldsymbol{p}} = (\hat{p}_1, \hat{p}_2, \cdots, \hat{p}_D)$ 的对应分量是相互共轭的力学量算符, 它们彼此不对易

$$[\hat{q}_i, \hat{p}_j] = \mathrm{i}\hbar\delta_{ij},$$

式中, δ_{ij} 是克罗内克 δ 符号. 由此带来的后果是：在质点运动过程中所经历的每一个微观态下, $\hat{q}_i$ 和 $\hat{p}_i$ 的本征值都不能同时确定. 换言之, 存在一个基本的不确定性关系

$$\overline{(\Delta q_i)^2(\Delta p_i)^2} \geqslant \frac{\hbar^2}{4}, \tag{1.1}$$

式中, $\overline{(\Delta q_i)^2(\Delta p_i)^2}$ 上方的横线表示量子力学意义下的期待值.

单质点系统的哈密顿算符可写为①

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\langle\hat{\boldsymbol{p}}, \hat{\boldsymbol{p}}\rangle + u(\hat{\boldsymbol{q}}).$$

如果势能算符 u 不依赖于坐标算符的某个具体分量 $\hat{q}_i$, 那么相应的 $\hat{p}_i$ 就会与 $\hat{H}$ 可对易, 这样 $\hat{p}_i$ 就会与 $\hat{H}$ 成为可同时测量的力学量, 而最终的微观状态空间则由这些可测力学量完全集的共同的完备正交的本征态的集合给出. 这样的状态空间叫作希尔伯特空间, 通常记作 $\mathscr{H}$.

对于给定的状态空间, 并非所有的态都被实际占据, 系统在某个时刻处于何种微观状态取决于量子力学的演化方程(薛定谔②方程)以及观测者在对波函数进行测量时所引起的坍缩. 习惯上采用狄拉克③ 记号来标记量子力学系统的量子态. 在薛定谔绘景下, 为了强调量子态本身可能是含时的, 我们将系统所处的量子态写作 $|\psi(t)\rangle$. 这样, 薛定谔方程可以写为

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = \hat{H}|\psi(t)\rangle. \tag{1.2}$$

量子态 $|\psi(t)\rangle$ 未必直接对应希尔伯特空间中的某个本征态, 它有可能是若干个不同的本征态的线性组合, 即所谓的*叠加态*

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n C_n(t)|\psi_n\rangle, \qquad \hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle, \tag{1.3}$$

① 在本书中, 我们用 $\langle\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}\rangle$ 来表达 D 维空间中两个矢量的内积 $\sum_{i=1}^{D} a_i b_i$.

② 薛定谔(Schrödinger, 1887-08-12～1961-01-04), 奥地利物理学家, 量子力学的波动力学绘景的创立者, 波函数概念的提出者, 1933 年与狄拉克一同获得诺贝尔物理学奖.

③ 狄拉克(Dirac, 1902-08-08～1984-10-20), 英国物理学家, 量子力学和量子电动力学的奠基人之一.

其中, n 表示可测力学量完全集的一组共同的量子数, 对于所有不重复的量子数 n, $|\psi_n\rangle$ 的全体满足正交完备条件

$$\langle\psi_n|\psi_m\rangle = \delta_{nm}, \qquad \sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n| = \mathbf{1}.$$

由于 $|\psi_n\rangle$ 是可测力学量完全集的一个共同的本征态, 任意可测力学量算符 $\hat{u}$ 在 $|\psi_n\rangle$ 上均具有确定的本征值,

$$\hat{u}|\psi_n\rangle = u_n|\psi_n\rangle.$$

利用薛定谔方程(1.2)容易定出

$$C_n(t) \propto \mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_n t/\hbar}.$$

注意: 叠加态 $|\psi(t)\rangle$ 中的组合系数 $C_n(t)$ 取复数值, 并且其幅度受量子态函数的归一化条件 $\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = 1$ 限制, 即

$$\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = \sum_{n,m}\langle\psi_n|C_n^*(t)\cdot C_m(t)|\psi_m\rangle = \sum_n |C_n(t)|^2 = 1.$$

如果系统处于某个本征态, 那么可测力学量算符在该状态下具有确定的测量值, 其取值就是该力学量的期待值

$$\overline{u} = \langle\psi_n|\hat{u}|\psi_n\rangle = u_n.$$

如果系统处于叠加态, 则可测力学量在该状态下没有确定的测量值, 在测量时将以一定概率随机地从参与叠加的本征态所对应的本征值中选出一个来给出测量结果. 这一随机性是量子力学本质上的不确定性, 与测量的技术手段无关. 在同一叠加态下多次对同一力学量算符进行测量, 所得结果的加权平均值就是该力学量的期待值, 同样用 $\overline{u}$ 表示

$$\begin{aligned}\overline{u} &= \langle\psi(t)|\hat{u}|\psi(t)\rangle \\ &= \sum_{n,m}\langle\psi_n|C_n^*(t)\,\hat{u}\,C_m(t)|\psi_m\rangle \\ &= \sum_n u_n|C_n(t)|^2.\end{aligned}$$

式中, $|C_n(t)|^2$ 的含义是在状态 $|\psi(t)\rangle$ 下对力学量 $\hat{u}$ 作单次测量并得到测量值 u_n 的概率.

下面看几个具体的例子.