统计力学

李　政　道

北京师范大学出版社

统计力学

李政道

*

北京师范大学出版社出版
新华书店北京发行所发行
八九九二〇部队印刷厂印刷

*

开本:850×1168 1/32 印张: 6.875 字数: 173千
1984年2月第1版 1984年2月第1次印刷
印数: 1—10,000
统一书号: 13243·39 定价: 0.90元

序

1979年夏，中国科学院科技大学研究生院邀请李政道教授讲授了“统计力学”．本书是由研究生院陈崇光同志根据李教授手稿并参照当时讲课录象，和陈本人的记录稿翻译整理而成的．

统计力学的教科书很多，其中成功的也不少．但全部由录象翻译整理而成，以讲课笔记形式出现，能充分体现面对聆众，讲堂口授特点的书，这恐怕是第一次．通过它，读者将可以亲身感受到李政道教授高屋建瓴，深入浅出，诲人不倦的精神，和严谨的治学作风．这种尝试，可能比另出一本统计力学教科书，具有更为深远的教育意义．

谈镐生

1982．8．25

目　录

第一章　系综理论

统计力学的研究目的，是对各种宏观系统的所有与时间无关的性质进行统计分析．我们主要讨论宏观系统平衡现象的理论，而非平衡态现象不是我们主要的研究对象．目前对非平衡态所取得的进展是发现过去的趋向平衡的理论不正确，纠正了一些错误，但问题并没有很好地得到解决．

平衡态系综理论是研究宏观系统已经达到平衡之后的各种热力学性质．

我认为统计力学是理论物理中最完美的科目之一，因为它的基本假设是简单的，但它的应用却十分广泛．

物理学的研究目的是探求自然界的基本原理，这种基本原理是简单的，其数学表达形式也不一定复杂，但其应用的领域一定很广泛．统计力学就具备这一特点．现在我们就从统计力学的基本假设开始．

§1　基本假设

设有一定体积的宏观系统，其哈密顿量是$\mathscr{H}$，它的本征态（本征矢量）为 ψ，本征值为$\mathscr{E}$（即能量），标准的量子力学本征值方程为：

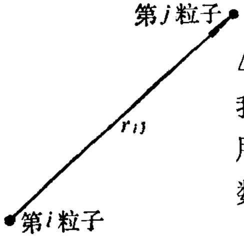
$$\mathscr{H}\psi=\mathscr{E}\psi. \tag{1.1}$$

假如，考虑由N个相同粒子组成的宏观系统，每个粒子的质量为m，而第 i 个粒子的动量用$\boldsymbol{p}_i$表示．如动能用非相对论性的表达式，势能仅考虑粒子间的对相互作用，即势能仅与 r_{ij} 有关，则哈密顿量就是

$$\mathscr{H}=\sum_{i=1}^{N}\frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m}+\sum_{i>j}u_{ij}(r_{ij}). \tag{1.2}$$

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

在公式(1.2)中，求和号$\sum\limits_{i>j}$表示对所有的粒子对数相加．其中N是一个非常大的数目，它表示宏观系统．



假设我们只知道系统的总能量在E和$E+\Delta E$之间，动量在$\boldsymbol{p}$和$\boldsymbol{p}+\Delta\boldsymbol{p}$之间，除此之外，我们并不知道到底系统处在哪个本征态上．设用Ω表示所有符合特定条件下的本征态的总数．显然Ω应是$E,\Delta E,\boldsymbol{p}$和$\Delta\boldsymbol{p}$的函数，即

$$\Omega=\Omega(E,\Delta E,\boldsymbol{p},\Delta\boldsymbol{p},\cdots). \tag{1.3}$$

现在我们要问：发现该系统处在这Ω个可能本征态中某特定本征态上的几率是多少？

答案是很简单的，如果我们不知道它在哪个状态上，我们可以假设它在每个态上的几率是相等的，即

$$p\ (\text{几率})\ =\frac{1}{\Omega}. \tag{1.4}$$

公式(1.4)就是统计力学平衡态的唯一基本假设．

我们以后将看到，就是这个基本假设，加上不同的哈密顿量就可使我们研究各种复杂系统的相变现象，如从固态到液态或从液态到气态的转化，以及超导等等．

应该指出，以上这个假设是任何统计问题所通用的．因此，它也是一个相当普遍、自然的假设．

例如，掷骰子、打桥牌等游戏．骰子有六个面，我们问某一特定面向上的几率是什么？或问打桥牌时，人们随机地取出任何一张特定的牌的几率是什么？很自然地回答，它们的几率分别为$\frac{1}{6}$和$\frac{1}{52}$.

那么到底掷骰子出现某一特定面的几率是否就是$\frac{1}{6}$呢？这要取决于是否有人在骰子内捣鬼．如果有人将骰子内充以水银，那结

果就不会是$\frac{1}{6}$. 如果经过实际的投掷发现出现的几率与计算的结果不符，那一定有某些固定的条件未计入. 经过研究弄清这些条件后，再把它加进去，结果就相符合了.

到此为止，我们并未要求粒子的数目 $N\gg 1$，只要求状态数 $\Omega \neq 0$. 以后我们将说明为什么要用到粒子数要足够多这个条件.

§2 正则系综

设H表示由N个相同粒子构成的非相对论性系统的哈密顿量

$$H=\sum_{i=1}^{N}\frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m}+\sum_{i>j}u_{ij}(r_{ij}), \tag{2.1}$$

它的本征值方程是

$$H\psi_j=E_j\psi_j. \tag{2.2}$$

其中ψ_j是系统的第j个本征态，E_j是相应的本征值. 其实，N不一定是固定的. 如对光子来说，其数目是不固定的，哈密顿量也不是非相对论的. 在开始阶段可先来讨论固定粒子数和非相对论性的情形. 然后再推广到相对论情形.

我们的目标是求出系统的热力学函数，如亥姆霍兹自由能、吉布斯热力势、熵等等.

这个问题的求解方法是：先想像由M个相同的系统组成一系综，每个系统均由N个相同的粒子组成，其哈密顿量为H_1，H_2，H_3，…. 系统与系统间的热接触用线表示，表示可以交换热量. 由于各个系统是处在不同位置，因此是可以区分的. 如图 1.1 所示.

系综的总哈密顿量为$\mathscr{H}$，它应该等于各个系统的哈密顿量之和再加上线的热交换对哈密顿量的贡献. 我们用“热交换项”表示这部分的贡献. 每个系统的哈密顿量 H_a 都是相同的，所以总

的哈密顿量是：

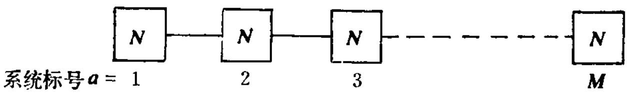


图 1.1

$$\mathscr{H}\text{（系综）}=\sum_{a=1}^{M}H_a+\text{“热交换项”}.$$

系综的哈密顿量写成以上形式是所有进行统计问题者所具备的.

通常掷骰子游戏是把时间延长，进行无数多次投掷求得其几率的. 但是也可以把无数多同样的骰子分散给众人，让众人在相同条件下同时掷骰子（系综）来实现. 这两种办法是一致的. 因此，以上把许多同样的系统放在一起构成系综是进行统计的一个基本的方法.

正则系综是我们用来研究通常热力学系统与外界有热交换，但温度一定的情况. 如图 1.1 中有热接触线的系统，只要每个系统足够大，在物理上就可使得热交换足够的小，以致于认为是完全可以被忽略的. 但是，如果系统中只有几个粒子，就不可能有比系统本身小得可以被忽略的热交换项了. 所以说只要是一个宏观系统，其热交换项就是完全可被忽略的. 在这种条件下，系综的总哈密顿量就可写成各个系统的哈密顿量之和，系综的本征态就是各个系统本征态之积：

$$\mathscr{H}\text{（系综）}=\sum_{a=1}^{M}H_a, \tag{2.3}$$

$$\Psi\text{（系综）}=\prod_{a=1}^{M}\psi_a. \tag{2.4}$$

凡是符合以上条件的系综就是正则系综. 正则系综是用来研究固定温度的系统的. 要使系统的温度不变，就要和一个大热库相接触. 在系综中这个热库就相当于除该系统外的其他全部系统

之和.

正则系综给定后，假设只知道系综总能量为$\mathscr{E}$，但并不知道某系统处在哪个态 ψ_j，我们要问，某系统处在 ψ_j 态上的几率是多少?

设M_j表示在 ψ_j 态上的系统数，E_j表示第 j 个态的能量. 显然，总的系统数

$$M=\sum_j M_j, \tag{2.5}$$

系综的总能量

$$\mathscr{E}=\sum_j M_j E_j. \tag{2.6}$$

尽管我们知道了总能量 $\mathscr{E}$ 和总的系统数 M,并且给定了一分布$\{M_j\}$,但是各系统的状态仍然没有完全确定. 例如，已知有3个系统在 j_1 态,5个系统在 j_2 态,但是到底哪3个系统在 j_1 态，哪5个系统在 j_2 态，还是不确定的. 很容易证明，对某一给定分布$\{M_j\}$,系综的态数 Ω 为

$$\Omega=\frac{M!}{\prod_j M_j!}. \tag{2.7}$$

证明如下：

M个系统所有不同排列的总数是$M!$,但是在同一状态的系统之间的交换并不产生新的态，因此，应该把它们除去,于是(2.7)式得证.

现列举一简单的由三个系统构成的小系综为例加以说明，即$M=3$.

(i) 如一个系统在 j_1 态，两个系统在 j_2 态，所以系综的态数 $\Omega=\frac{3!}{1!2!}=3$.

(ii) 如有三个系统在 j_1 态，有0个系统在 j_2 态，所以系综的态数 $\Omega=\frac{3!}{0!3!}=1$.

这些简例的结果是明显可见的．同理，当M很大时也是正确的．

由此可知，尽管给定了$\mathscr{E}$,M和分布$\{M_j\}$，系统的状态并不确定．另一方面，如果仅仅给定了$\mathscr{E}$和M,$\{M_j\}$分布并不确定．我们要问，哪种分布$\{M_j\}$的几率最大？根据(1.4)式的基本假设，每种分布几率应与所对应的态数Ω成正比，因为态越多，几率越大．对分布几率求极大值，就是求Ω的极大值．利用求微商的方法并考虑到(2.5)和(2.6)式对M和$\mathscr{E}$给定的约束条件，要引入两个拉格朗日乘子α和β．所以极值的条件是

$$\frac{\partial}{\partial M_j}\ln\Omega-\alpha\frac{\partial\left(\sum\limits_j M_j\right)}{\partial M_j}-\beta\frac{\partial\left(\sum\limits_j M_jE_j\right)}{\partial M_j}=0. \qquad (2.8)$$

要准确计算几率就要要求系综中的系统数M很大，但系统本身不一定很大．任何统计分析问题必须要重复非常多次同样的过程才能得到较正确的几率．以掷骰子为例，掷骰子的次数越多，几率就越接近某一固定数．这是做一切统计问题的方法，它并不是一个假设．当M趋向无穷大时，相应地，各M_j也趋向无穷大．对于$M\gg1$,可以用斯特灵公式(Stirling formula)来近似地代替阶乘：

$$M!=\left(\frac{M}{e}\right)^M\sqrt{2\pi M}\left(1+\frac{1}{12M}+\frac{1}{288M^2}+\cdots\right). \qquad (2.9)$$

这一公式收敛得很快，即使M不很大也是一个很好的近似公式．读者可以自行证明这一公式．利用斯特灵公式得到

$$\ln\Omega=M\ln M-M-\sum_j M_j\ln M_j+\sum_j M_j. \qquad (2.10)$$

在对$\ln\Omega$求偏微商时，有两种不同的方法．一种方法是视M为固定．另一种方法是视M为M_j的函数，因此也要对M求偏微商．不过，所得的结果是一致的，只是α的值相差一个常数．为简便计，我们采用M固定的方法，得出

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial M_j}=-\ln M_j, \tag{2.11}$$

$$\frac{\partial M}{\partial M_j}=1, \tag{2.12}$$

$$\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial M_j}=E_j. \tag{2.13}$$

将以上(2.11)、(2.12)和(2.13)式代入(2.8)式得

$$-\ln M_j-\alpha-\beta E_j=0, \tag{2.14}$$

即

$$\ln M_j=-\alpha-\beta E_j, \tag{2.15}$$

所以

$$M_j=e^{-\alpha-\beta E_j}. \tag{2.16}$$

(2.16)式表示在正则系综中，在系统数M给定和总能量$\mathscr{E}$固定的条件下，系统处在第j态上的几率最大的分布. 式中出现了两个常数α和β,以后对β的物理意义还要讨论.

定义 P_j表示最大几率分布时，系统处在第j态的几率：

$$P_j\equiv\frac{M_j}{M}=\frac{e^{-\beta E_j}}{\sum\limits_j e^{-\beta E_j}}. \tag{2.17}$$

定义 配分函数 $Q\equiv\sum\limits_j e^{-\beta E_j}$. (2.18)

它表示各个状态的相对几率之和. 在(2.17)式，配分函数是作为归一化因子出现的.

在求P_j时就消去了α因子，β因子可以由系统的平均能量

$$E\equiv\frac{\mathscr{E}}{M} \tag{2.19}$$

来确定，

$$E=\frac{1}{Q}\sum_j E_j e^{-\beta E_j}. \tag{2.20}$$

这个等式给出一重要结果：在正则系综中，给定E，而M趋向无

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

限大时，P_i 和 β 与M无关.

下面再来证明，在给定系统的H和E，当M趋向无穷大时，以上的几率最大分布就是真实的分布；换言之，涨落趋向于零. 证明如下：

试考虑一函数

$$f \equiv f(M_i) \equiv \ln \Omega - \alpha \sum_i M_i - \beta \sum_i M_i E_i, \qquad (2.21)$$

f 达到 极值的条件为

$$\frac{\partial f}{\partial M_i} = 0. \qquad (2.22)$$

达到极值时，$M_i = MP_i \equiv \overline{M}_i$; P_i与M无关.

而

$$\frac{\partial^2 f}{\partial M_i^2} = \frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial M_i^2} = -\frac{1}{M_i} < 0. \qquad (2.23)$$

由于f的第二项和第三项均为M_i的一次式，故对M_i二阶以上的微商均为零. 只剩下第一项取不为零的负值. 这表明极值是稳定的.

f对M_i每求一次微商，其分母就增加一个M_i因子. 由于$M \to \infty$, $M_i \to \infty$,所以高次微商很快地趋向零.

用泰勒级数把$f(M_i)$在$\overline{M}_i$附近展开：

$$f(M_i) = f(\overline{M}_i) + \sum_i \frac{\partial f}{\partial M_i}(M_i - \overline{M}_i) +$$

$$+ \sum_i \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 f}{\partial M_i^2}(M_i - \overline{M}_i)^2 + \cdots \qquad (2.24)$$

$$= f(\overline{M}_i) - \sum_i \frac{1}{2MP_i}(M_i - \overline{M}_i)^2 \times$$

$$\times \left\{ 1 + O\left(\frac{\Delta M}{M}\right) \right\}. \qquad (2.25)$$

f 的极值为

$$\bar{f}=f(\overline{M}_j)=\ln\overline{\Omega}-\alpha M-\beta ME. \tag{2.26}$$

将(2.26)和(2.21)式代入(2.25式)得

$$\ln\Omega=\ln\overline{\Omega}-\sum_j(M_j-\overline{M}_j)^2\frac{1}{2MP_j}$$

$$\times\left\{1+O\left(\frac{\Delta M}{M}\right)\right\}, \tag{2.27}$$

忽略高级项 $O\left(\frac{\Delta M}{M}\right)$得

$$\ln\frac{\Omega}{\overline{\Omega}}=-\sum_j(\overline{M}_j-M_j)^2\frac{1}{2MP_j}, \tag{2.28}$$

所以 $$\Omega=\overline{\Omega}e^{-\sum\limits_j\frac{1}{2MP_j}(Mi-\overline{M}i)^2}. \tag{2.29}$$

显然,(2.29)式系高斯分布，如图2.1所示．很像一个 δ 函数.

要证明 (2.29) 式确是一 δ 函数，只需证明当$M\to\infty$时，涨落趋于零即可.

$$\text{涨落}\equiv\sqrt{\frac{\overline{M_j^2}-\overline{M}_j^2}{\overline{M}_j^2}}=\sqrt{\frac{MP_j}{(MP_j)^2}}\to 0. \tag{2.30}$$

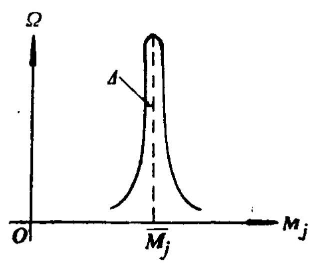


图 2.1

证明：如果有一分布

$$P(x)\propto e^{-\frac{x^2}{2\Delta^2}},$$

显然 $$\bar{x}=0,$$

而 $$\overline{x^2}=\frac{\int x^2e^{-\frac{x^2}{2\Delta^2}}dx}{\int e^{-\frac{x^2}{2\Delta^2}}dx}. \tag{2.31}$$

这个积分可以简化：

$$\overline{x^2}=\frac{\int x^2 e^{-\frac{x^2}{2\Delta^2}}dx}{\int e^{-\frac{x^2}{2\Delta^2}}dx}$$

$$=-2\frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{\Delta^2}\right)}\ln\left[\int e^{-\frac{x^2}{2\Delta^2}}dx\right]$$

$$=\Delta^3\frac{\partial}{\partial\Delta}\left[\ln\Delta\int e^{-\frac{x^2}{2}}dx\right]$$

$$=\Delta^2. \tag{2.32}$$

比较(2.29)式和(2.32)式

$$\overline{(M_j-\overline{M}_j)^2}=\overline{M_j^2}-\overline{M}_j^2\doteq MP_j$$

代入涨落公式得

$$涨落=\sqrt{\frac{\overline{M_j^2}-\overline{M}_j^2}{\overline{M}_j^2}}=\sqrt{\frac{MP_j}{(MP_j)^2}}$$

$$=\sqrt{\frac{1}{MP_j}}=0,\ 当M\to\infty时.$$

这样证明了当H和E固定时，$M\to\infty$，几率的最大分布就是真实的分布.

现在再来讨论β常数的物理意义．由公式(2.17)和(2.18)知，当系统之间有热交换时，只要可以忽略热接触线对哈密顿量的贡献，都得到同样的表示式(2.17)．这表明不同系统之间β是相同的．在给出的习题中，读者还可证明由许多不同类的互相有热接触的系统组成的系综，β也是相同的．因此β具有温度的意义．由于几率是与βE_j呈负指数的关系，β越大，几率越小．β增大倾向于低能态．这表明β确是一个温度的标记，不过它与我们通常的温度概念相反，即β越大，温度越低.

定义　$\beta\sim\frac{1}{T}$,

写成等式则为

$$\beta \equiv \frac{1}{kT},$$

在此 k 是玻尔兹曼常数，

$$k=1.38\times10^{-16}\text{尔格/开}=8.31\times10^{-5}\text{电子伏/开}.$$

以后还要论证 T 正是绝对温度.

由于人们在近代对分子、原子的结构深入的研究，因此多用电子伏这个能量单位，如在室温下，$T\cong300\mathrm{K}$，它相当于能量

$$kT\cong\frac{1}{40}\text{电子伏}.$$

这是个很容易记的数据，它便于我们随时了解和比较通常温度下的物理状态，我们应该记牢它.

从(2.18)式所定义的配分函数知，其中的每一项表示处在状态 j 的相对几率. 这是一个非常重要的函数. 在统计力学中，只要我们有了配分函数 Q 就可导出一切热力学函数.

定义 引入一函数

$$F=-kT\ln Q. \tag{2.33}$$

可以证明，函数 F 就是亥姆霍兹自由能（热力学）.

为证明它是热力学的亥姆霍兹自由能，让我们首先证明能量的平均值为

$$-kT^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{kT}\right)=\sum_j P_jE_j=E. \tag{2.34}$$

证明：由配分函数 Q 的定义知

$$-\frac{\partial\ln Q}{\partial\beta}=\frac{1}{Q}\sum_j E_je^{-\beta E_j}=\sum_j P_jE_j=E. \tag{2.35}$$

但是
$$\beta\equiv\frac{1}{kT},$$

所以
$$\frac{d\beta}{dT}=-\frac{1}{kT^2}. \tag{2.36}$$

(2.35)乘(2.36)式得

$$\frac{\partial \ln Q}{\partial T}=\frac{E}{kT^2},$$

将(2.33)式 F 的定义代入上式得

$$-kT^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{kT}\right)=kT^2\ \frac{\partial}{\partial T}\ln Q=E.$$

得证.

另外，从热力学知亥姆霍兹自由能存在以下关系：

$$dF_{热}=-SdT-pdV. \tag{2.37}$$

在此 $F_{热}$、S 和 p 分别表示热力学的亥姆霍兹自由能、熵和压强，V 表体积.

由此可得：

$$-kT^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F_{热}}{kT}\right)_{V,N}=-kT^2\left[F_{热}\left(-\frac{1}{kT^2}\right)+\frac{1}{kT}\ \frac{\partial F_{热}}{\partial T}\right]$$

$$=F_{热}+kT^2\frac{S}{kT}$$

$$=F_{热}+TS=E. \tag{2.38}$$

(2.34)式中，微商是在系统的哈密顿量不变下进行的，即在体积V和粒子数N不变下求出的．故由(2.38)和(2.34)式可得出

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F-F_{热}}{kT}\right)_{V,N}=0. \tag{2.39}$$

当温度 $T\to 0$时，系统都处在基态．设基态能量为 E_0，基态的简并度为 ω_0，配分函数只有一项

$$Q=\omega_0 e^{-\frac{E_0}{kT}}. \tag{2.40}$$

从(2.33)式 F 的定义知，当温度 $T\to 0$ 时，

$$F=E_0-kT\ln\omega_0, \tag{2.41}$$

另由热力学知，当温度 $T\to 0$ 时有

$$F_{热}\to E_0-TS_0, \tag{2.42}$$

其中 E_0 是最低能量，S_0 是绝对零度时的熵. 从热力学本身是无法定出绝对零度时的熵值的，尽管能脱斯曾规定绝对零度时的熵为零. 因此，我们只要规定

$$S_0\equiv k\ln\omega_0, \tag{2.43}$$

连同(2.39)式就可得出这个结论：在任何温度下统计力学的F就是热力学的亥姆霍兹自由能$F_{热}$，即

$$F=F_{热}. \tag{2.44}$$

从统计力学观点看，只有在基态不简并的情况下，S_0 是零. 如果基态是简并的，S_0就不是零。

以下列举几个简单的应用例子：

例 1 论证温度 T 就是绝对温度.

由于黑体中的光子间几乎是没有相互作用的，故可认为光子气是一种理想气体*.光子只是通过与黑体的器壁碰撞达到平衡. 因此只要让黑体容器足够大就可忽略光子与容器面的作用. 这样的系统确定的温度无疑最为精确.

考虑一边长为 L 的立方体容器，如图2.2所示，体积为L^3. 其中的光子状态可以用它的动量$\hbar\boldsymbol{K}$和螺旋性$\lambda=\pm 1$来描写.

让$n_{\mathrm{K},\lambda}$表示具有波数矢量为$\boldsymbol{K}$，螺旋性为 λ 的光子数目，

$$n_{\mathrm{K},\lambda}=0,1,2,\cdots.$$

因此只要给定一组集 $\{n_{\mathrm{k},\lambda}\}$，就确了系统的一个态. 系统的总能量

$$E=\sum_{\{n_{\mathrm{K},\lambda}\}} n_{\mathrm{k},\lambda}\hbar\omega, \tag{2.45}$$

其中 ω 为角频率

---

* 目前光子之间的相互作用的微小量，可以用量子电动力学计算出来，但是实验还测量不出这微小量，即使用最先进的激光技术也未量出. 故我们完全可以忽略掉光子之间的相互作用，而认为它们是理想的光子气.

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com