

统计物理现代教程

上册

〔美〕 L.E. 雷克 著



北京大学出版社

统计物理现代教程

上 册

〔美〕L.E.雷克 著

黄 昀 夏蒙芬 译校
仇韵清 赵凯华

科学出版社

内 容 简 介

本书系统地介绍了热力学与统计物理学中的基本概念和近代成就,对七十年代的最新成果都作了很好的概述,可作为高等学校物理专业或其它有关专业的本科生与研究生的教材或参考书。

全书共分十七章,上册为十章,包括:导言、热力学导论、热力学的应用、相变热力学、基本概率理论、主方程、动力学系统中的概率分布、各态历经理论、平衡态统计力学;可解模型、平衡涨落与临界现象。每章末并附有习题及参考书目。

读者对象:从事理论物理、固体物理、物理化学、生物物理等方面的科技工作者及高等学校师生。

L.E.Reichl

A Modern Course in Statistical Physics

University of Texas Press, 1980

统计物理现代教程(上册)

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

新华书店北京发行所发行

交通出版社印刷厂印刷

850×1168毫米 32开本 12.5印张 325千字

1983年4月第一版 1983年4月第一次印刷

印数 1—32,000册

统一书号: 13209·48 定价: 1.80元

译者前言

本书根据 1980 年美国德克萨斯州立大学出版社的英文初版译出，是近年来出版的一本比较好的统计物理教学用书。本书取材广泛，内容基本上概括了现代统计物理学的理论基础与重要课题。论述深入浅出，流畅易读。书中附有大量习题及参考书目。我们认为，本书可作为一本统计物理的大学教材和科研技术人员的参考读物。

在本书的翻译过程中得到了原作者的友好支持，为我们提供了勘误表，使原书中的一些笔误及印刷错误在译本中得以改正。

本书由北京大学物理系同志合作译出。翻译分工如下，第一章，第五章至第八章，第十四章至第十六章：夏蒙芬；第二章至第四章，第十三，十七章和附录：仇韵清；第九章至第十二章：黄响；全书由赵凯华负责校阅，最后由黄响负责全书订正。

同时也对郝柏林同志提供原书表示谢意。

由于时间紧迫，译校者水平有限，不妥甚至错误之处恐在所难免，我们诚恳地期待来自广大读者的批评和指正。

译者

一九八一年十月于北京

前 言

我愉快地将这本统计物理专著介绍给读者。在最近的十年中，这个领域发生着真正的飞跃。我还清晰地记得在第二次世界大战后，当时我是国际纯粹与应用物理学会所属的统计力学热力学委员会的秘书，在布鲁塞尔和佛罗伦萨组织了第一次会议。会议规模虽然不大，但与会者之间却能友好地相聚和讨论。今天这个领域的视野显著地扩大了，研究的问题正成倍地增长。因此比以往任何时候更需要一本综合性评述，它能对学生介绍这个领域中的近代成就。许多年以前，否勒的“统计力学”一书(剑桥大学出版社，1929)就具有这种目的。它曾经被几代学生作为入门书而成功地应用。近年来出版的一些书中，我认为没有一本能完成这个任务。当然统计物理已经出现了许多优秀的专著，但它们中的大多数不是太简单，就是太专门。把统计物理中如此多的新领域综合起来本身就是一件了不起的事。“统计物理现代教程”是统计物理方面一本极好的入门书。我确信它将会鼓励许多年青人去进一步探索这个迷人的课题。最后我必须指出 L. E. 雷克博士为这本书作了很多的准备工作。她在多体理论、非线性响应理论、输运理论以及低温物理方面作出了一系列有益的贡献。

诺贝尔奖金获得者

德克萨斯大学物理与化学工程教授

布鲁塞尔自由大学物理化学教授

I. 普里高京

致 谢

首先我要感谢统计力学中心的主任I. 普里高京教授。他对许多科学领域的深入理解和对某些观点的巨大热忱促使我去探索了若干课题，这些课题都在本书中进行了讨论。在他持续不断的支持和鼓励下，才使本书得以问世。同时我也要感谢欧洲原子能委员会的赞助以及布鲁塞尔自由大学在我写本书部分内容(1977年)时的款待表示谢意。

本书是以1974—1977年在德克萨斯大学一系列专题讲座的讲义为基础写成的。大学生们的积极讨论使手稿得到充实，并使它适于教学。在此对他们表示感谢。

L. E. 雷克

上册目录

译者前言	vii
前言	viii
致谢	ix
第一章 导言	1
第二章 热力学导论	8
§ 2.1 本章提要	8
§ 2.2 态变量与恰当微分	9
§ 2.3 状态方程	14
(一) 理想气体定律	14
(二) 维里展开	14
(三) 范德瓦耳斯状态方程	15
(四) 固体	17
(五) 拉紧的弦	17
(六) 表面张力	17
(七) 电极化强度	17
(八) 居里定律	18
§ 2.4 热力学定律	18
(一) 第零定律	19
(二) 第一定律	20
(三) 第二定律	20
(四) 第三定律	28
§ 2.5 热力学的基本方程	30
§ 2.6 热力学势	32
(一) 内能	32
(二) 焓	35
(三) 亥姆霍兹自由能	36
(四) 吉布斯自由能	38
(五) 巨势	39

(六) 热力学势密度	41
§ 2.7 响应函数	42
(一) 热容量	42
(二) PVT 系统的力学响应函数	44
(三) 磁系统的力学响应函数	45
§ 2.8 平衡态的稳定性	46
(一) PVT 系统的局域平衡条件	46
(二) 局域稳定性的条件	48
(三) 自由能稳定性要求的意义	51
§ 2.9 经典理想气体的热力学性质	54
(一) 内能和熵	54
(二) 焓	55
(三) 亥姆霍兹、吉布斯自由能	55
参考文献	56
习题	57
第三章 热力学的应用	61
§ 3.1 本章提要	61
§ 3.2 气体的冷却与液化	62
(一) 焦耳效应: 自由膨胀	62
(二) 焦耳-汤普森效应: 节流	64
§ 3.3 混合熵和吉布斯佯谬	68
§ 3.4 稀溶液中的渗透压	71
§ 3.5 化学反应的热力学	74
(一) 亲和势	74
(二) 稳定性	77
(三) 质量作用定律和反应热	78
§ 3.6 热机械效应	80
参考文献	83
习题	83
第四章 相变热力学	86
§ 4.1 本章提要	86
§ 4.2 相的共存: 吉布斯相律	88
§ 4.3 相变的分类	90

§ 4.4 纯的 PVT 系统	92
(一) 相图	92
(二) 共存曲线: 克劳修斯-克拉珀珑方程	94
(三) 液-汽共存区	98
(四) 范德瓦耳斯方程	102
§ 4.5 正规二元混合物	105
§ 4.6 京茨堡-朗道理论: λ 点	109
§ 4.7 居里点	113
§ 4.8 超导体	114
(一) 实验性质	114
(二) 超导体的京茨堡-朗道理论	119
§ 4.9 液氦	123
(一) 液态 He^4	124
(二) 液态 He^3	126
§ 4.10 临界指数	127
§ 4.11 纯 PVT 系统的临界指数	129
(一) 实验值	129
(二) 范德瓦耳斯方程	131
§ 4.12 居里点的临界指数	134
(一) 临界等温线的度	135
(二) 磁指数	135
(三) 热容量	135
(四) 磁导率	135
参考文献	136
习题	137
第五章 基本概率理论	141
§ 5.1 本章提要	141
§ 5.2 排列与组合	142
§ 5.3 概率的定义	143
§ 5.4 分布函数	145
(一) 离散随机变量	145
(二) 连续随机变量	146
(三) 联合概率分布	148

§ 5.5 二项式分布	150
(一) 二项式分布	151
(二) 高斯分布(或正态分布)	152
(三) 泊松分布	155
§ 5.6 无规行走	156
§ 5.7 中心极限定理	157
§ 5.8 大数定律	158
参考文献	160
习 题	160
第六章 主方程	164
§ 6.1 本章提要	164
§ 6.2 主方程的推导	166
§ 6.3 马尔柯夫链	171
(一) 正则转移矩阵	172
(二) 有吸收态的转移矩阵	174
§ 6.4 无规行走和扩散方程	175
§ 6.5 离散平稳马尔柯夫过程: 普遍解	177
§ 6.6 生灭过程	181
§ 6.7 主方程的展开	184
§ 6.8 马尔萨斯-弗赫耳斯特方程	189
参考文献	192
习 题	192
第七章 动力学系统中的概率分布	196
§ 7.1 本章提要	196
§ 7.2 概率密度流体	198
§ 7.3 BBGKY 系列	204
§ 7.4 微观平衡方程(经典流体)	208
(一) 粒子密度平衡方程	209
(二) 动量密度平衡方程	210
(三) 能量密度平衡方程	212
§ 7.5 概率密度算符	213
§ 7.6 约化密度算符	216

§ 7.7 维格纳函数.....	220
§ 7.8 微观平衡方程(量子流体).....	225
参考文献	227
习题	228
第八章 各态历经理论	231
§ 8.1 本章提要.....	231
§ 8.2 各态历经流.....	232
§ 8.3 混合流.....	237
§ 8.4 非谐振子系统.....	242
参考文献	251
习题	252
第九章 平衡态统计力学: 可解模型	254
§ 9.1 本章提要.....	254
§ 9.2 平衡系综.....	257
(一) 闭合孤立系: 微正则系 综	259
(二) 闭系: 正则系 综	264
(三) 开系: 巨正则系 综	267
§ 9.3 固体的热容量.....	270
(一) 固体的经典理论	270
(二) 固体的爱因斯坦理论	272
(三) 固体的德拜理论	274
§ 9.4 理想气体.....	279
(一) 经典理想气体: 分子运动论	279
(二) 量子理想气体: 巨正则系 综	281
(三) 麦克斯韦-玻耳兹曼气体.....	284
(四) 玻色-爱因斯坦气体.....	286
(五) 费米-狄拉克气体.....	292
§ 9.5 有相互作用费米流体的动量凝聚.....	298
§ 9.6 有序无序相变.....	308
(一) 一般讨论	308
(二) 伊辛模型的两个应用	312
(三) 伊辛模型的布喇格-威廉斯近似.....	313

(四) 伊辛模型的严格解	318
§ 9.7 李-杨相变理论	321
§ 9.8 范德瓦耳斯方程	327
(一) 范德瓦耳斯方程的推导	327
(二) 麦克斯韦作图法	331
参考文献	334
习题	335
第十章 平衡涨落与临界现象	340
§ 10.1 本章提要	340
§ 10.2 爱因斯坦涨落理论	342
(一) 概论	342
(二) 对流体系统的应用	344
§ 10.3 相关函数与响应函数	347
(一) 一般关系	347
(二) 对流体系统的应用	349
(三) 对自旋系统的应用	351
§ 10.4 标度理论	354
(一) 齐次函数	354
(二) Widom 的标度理论	355
(三) Kadanoff 的标度理论	357
§ 10.5 临界指数的微观计算	361
§ 10.6 三角形点阵的临界指数	364
§ 10.7 高斯模型的临界指数	369
§ 10.8 S^4 -模型	373
参考文献	385
习题	386

第一章 导 言

近年来,统计物理领域中出现了许多鼓舞人心的进展。各态历经理论、非线性化学物理、随机理论、量子流体、临界现象、流体力学以及输运理论等方面的新结果,使这门学科发生了革命性的变化。然而迄今为止,这些新结果很少表述成能为统计物理基础知识不多的学生所接受和理解的方式。本书的写作致力于将这些动人的课题纳入到统计物理的基础教程之内。本书以统一和完整的方式包含了统计物理的基础及其发展,以及为了理解上述所有领域的现代研究工作所必须的大部分工具。例如,在各态历经理论的领域中,费米(Fermi), Pasta*与 Ulam 的工作,柯耳莫哥洛夫(Kolmogorov), Arnold 与 Moser, Henon 与 Heiles, 以及 Ford 的工作等,加深了我们对于种种非线性动力系统相空间的结构与行为的理解,并使得各态历经理论变为一个现代的研究领域。为了将这一领域介绍给学生,对于相空间中可逆概率流的行为,包括各态历经流及混合流的特例,作了详细的讨论(第七、八章)。此外, Henon 与 Heiles 及 Ford 的结果被用来讨论自然界中观测到的不可逆性的可能起源。

非线性化学物理仍处于萌芽阶段,但它已经提出了一个概念的框架,在此框架中我们可以理解生命过程的热力学起源。普里高京(Prigogine), Glansdorff, Nicolis, Lefever 等人在非线性化学系统中发现的“耗散结构”(非线性空间和时间结构)以及在这个方面的后继工作,在化学和生物物理中开辟了一个新领域。本书中,理解耗散结构理论所必须的材料包含在化学热力学(第四章)、化学流体力学(第十四章)、化学动力学(第十三章)及非线

* 本书中的英文人名,凡物理学名词上有的,则用中文,凡没有正式翻译的,一律用英文。

性稳定性理论(附录 D)中。对一种耗散结构的最简单的数学模型(布鲁塞尔子 Brusselator)作了较详细的讨论(第十七章)。

近年来,把随机理论用于非线性化学系统涨落现象的研究,以及它在人口动力学和生态学中日益增长的应用,给这个领域带来了新的生命。为使读者稍微熟悉一下随机理论的领域,在第六章中导出了查普曼-柯耳莫哥洛夫(Chapman-Kolmogorov)方程和主方程,并用之于马尔柯夫(Markov)链、扩散、平稳马尔柯夫过程及线性与非线性的生灭过程。本书还包括了推得大参量系统近似主方程的 van Kampen 方法。

超流理论很少出现在一般的统计物理教科书中。但这种系统的理论纳入了本书的各个适当的部分中(第三、四、七、九、十三、十四及十五章)。对相空间与场算符之间的关系进行了简单的讨论(附录 B),并给出了理想量子流体的标准处理方法(第九章)。此外,本书还讨论了超导体的京茨堡-朗道(Ginzburg-Landau)理论(第四章)、超流体的热力学(第三、四章)和流体力学(第十四章)、非对角长程序概念(第七章)、超导体的有限温度 BCS 理论(第九章)、戈德斯通(Goldstone)玻色子(第十四章)、维克(Wick)定理(第十、十二章)、戴逊(Dyson)方程(第十二章)、以及运用严格的传播函数去研究相互作用量子流体的激发(第十二章)等。本书还包括了流体经典理论的广泛讨论(第十一章),其中有 Ornstein-Zernike 方程、超网链、Percus-Yevick 方程,并将其预言与实验作了比较。

自从七十年代初威耳孙(Wilson)关于重正化群的工作以来,临界现象的领域发生了革命性的变化,这领域的各个方面在本书中都有详尽的论述。在第四章中对相变热力学作了充分的讨论,并用来研究 PVT 系统、二元混合物、铁磁系统以及超导体的相变。临界指数是在第四章中引入的,计算了范德瓦耳斯(van der Waals)方程的全部临界指数并与实验作了比较。除了 Widom 和 Kadanoff 的标度理论(第十章)外,还讨论了若干可严格解的微观模型(第九章),威耳孙理论(第十章)被用来求得三角晶系和高

斯与 S^4 模型的临界指数。本书还包括了化学与流体系统中非平衡相变的例子(第十七章)。

近年来,作为理解经典流体、固体、液晶及超流体的长波现象的工具,流体力学的领域又活跃起来。本书包含了流体力学的严格基础训练,导出了流体流动完全普遍的方程(附录A)和昂色格(Onsager)关系(第十四章),并运用居里(Curie)原理得到简单经典流体、化学反应流体及超流体的流体力学方程(附录C和第十四章)。此外,本书还详尽地讨论了相关函数、因果性、涨落-耗散定理、光散射理论、并借助于守恒量 and 对称破缺讨论了流体力学的起源(第十五章)。

Alder 和 Weinwright 关于速度自相关函数长时尾的发现,表明了玻耳兹曼(Boltzmann)的输运过程传统图象即使对稀薄气体也是不充分的。随后, Kawasaki 和 Oppenheim, Dorfmann 和 Cohen, Ernst, van Leeuwen, Dufty, McLennan 等人的工作证明了长时尾的起源是流体中的流体力学过程。本书对输运理论从很多种观点进行了讨论,同时给出了用平均自由程表示的输运系数表达式(第十三章)和用相关函数表示的输运系数表达式(第十五章)。此外还导出了玻耳兹曼和洛伦兹(Lorentz)-玻耳兹曼方程,并用 Resibois 的方法得到了扩散、切变粘滞及热导系数的微观表达式(第十三章)。最后,讨论了输运过程的玻耳兹曼观点的失败,并先后从流体力学和微观理论导出了长时尾(第十六章)。

尽管本书的题材是现代的,其表述方法仍是传统的,以便使学生从一定的基础出发来理解统计物理学。本书主要分为四部分。从第二章到第四章是热力学,第五章到第八章为概率理论和统计力学的基础,第九章到第十二章为平衡态统计力学,第十三章到第十七章是非平衡态热力学、非平衡态统计力学及流体力学。

根据我的经验,很多学生即使在研究生阶段运用热力学还是有困难的。本书假定学生已经在较初级的水平上与热力学有过一

些接触，即有关的概念在微观上是以理想气体的简单动力论来说明的。本书前几章的目的是要把热力学本身作为一门学科来展开，并使学生能鉴赏其简洁和内在的完美性，以及从其宝库中提取大量知识的简易性。在第二章中回顾了热力学的基础和热力学的稳定性理论，而第三章和第四章专门用来介绍大量的应用。在第二章中我们讨论不直接包括相变的热力学应用，例如气体的冷却、混合、渗透，化学热力学，以及超流体的双流体模型。那里引入的许多概念在以后的章节中还会再遇到。第四章专门讨论相变热力学以及在分析相变时稳定性理论的应用。我们详细地讨论了液-汽-固的一级相变，特别强调了液-汽相变及其临界点，并用范德瓦耳斯方程来说明很多概念。然后，我们介绍京茨堡-朗道的 λ 点理论并讨论了种种包含对称破缺的相变。这一章的最后讨论了临界指数，并用范德瓦耳斯方程计算汽-液相变的临界指数。在第十章中将运用威耳孙理论从微观上计算这些量。

在对复杂系统的宏观行为作了一些直观的探讨之后，我们转向微观的基础。第五章到第八章专门讨论概率理论和统计力学的基础。第五章从概率理论出发复习了基本的概念，如计数、分布函数、累积量展开、中心极限定理和大数定律等。在第六章中，在马尔柯夫(Markov)近似下论述了离散随机变量的理论。我们可以得到这种系统的概率分布蜕变到一个唯一的概率分布的条件，并得到随机变量的矩的运动方程。这里所展示的理论在化学物理学、激光物理学、人口动力学、生物物理学及一些其它学科中有很多应用，并为讨论统计力学中更复杂的课题开辟了道路。

第七和第八章讨论统计力学的基础。在第七章中，我们导出了经典动力学系统概率密度的运动方程，并证明了哈密顿动力学给予这种系统概率分布的演化方式以严格的限制。我们还得到了约化概率密度的BBGKY方程系列和微观平衡方程。然后，我们对量子系统的密度矩阵和约化密度矩阵导出了类似的方程，并介绍了非对角长程序(ODLRO)的概念。在第八章中，我们更严密地考察了能够在动力学系统中出现的流的类型，引入了各态历经

流和混合流的概念，后者看来对于一个系统趋向热力学平衡是起码的要求。我们还讨论了近来柯耳莫哥洛夫、Arnold 与 Moser, Henon 与 Heiles, 及 Ford 关于非简谐振子系统的工作，这些工作证明这类系统不能总是趋向热力学平衡。

第九到第十二章全部讨论平衡态统计力学。在第九章我们导出了闭系与开系的概率分布，并将它们与热力学量联系起来。然后我们提供大量例子来说明各种技巧和物理概念。这些例子中包括：固体理论、理想量子流体、超导体、有序-无序系统的相变、相变的李-杨理论，及范德瓦耳斯方程的简单微观推导。

在第十章中我们介绍了流体与自旋系统的平衡态涨落理论，并定性地说明了趋于临界点时涨落之间相关的空间尺度是如何增大的。然后，我们引入标度的概念，并运用威尔逊理论得到自旋晶格、高斯模型及 S^4 模型的临界指数的微观表达式。

第十一章与第十二章分别讨论经典与量子流体的平衡理论。我们将这两章并列，以便对这两个课题的标准理论处理进行比较。我们发现，两者在粗略的轮廓上有某种相似之处，而所用的基本工具则差别极大。我们只在这两章中采用图解方法，但我们可用一种简单的方式引入它们。它们有助于使流体理论的很多方面变得更加可以理解和有物理意义。在第十一章中，我们用二体展开法导出了硬心经典流体的巨势和径向分布函数的维里展开，计算了几种典型粒子间势的维里系数并与实验进行了比较，我们还导出了 Ornstein-Zernike 方程，得到径向分布函数的 Percus-Yevick 近似及超网链近似，并将它们与实验作了比较。在第十一章的末尾，导出对稀薄系统维里系数的量子修正。在第十二章中，我们不采用二体展开，而用微扰展开来研究量子流体，因而可采用二次量子化。我们采用含温度的表述形式来研究量子流体，而不用早期常用的基态表述形式。含温度的表述形式远为强大有力，并且由于在广义相对论中及讨论有限温度相变时的应用，使它变得越来越重要。我们给出了巨势的累积量展开及严格的一体传播函数(是一个与一体约化密度矩阵密切相关的量)，