

# 绪 论

## (一) 统计物理学研究的对象

统计物理学是从物质的微观运动来阐明物质的宏观热性质的科学。宏观系统是由大量的微观粒子组成的，统计物理学研究的对象就是大量微观粒子所组成的系统。如果我们研究单个微观粒子的运动，或者研究少数几个粒子的运动，那么可以应用力学的方法，列出粒子的运动方程，然后求解运动方程，便可得到粒子运动的规律。然而，如果我们要从物质的微观运动来阐明物质的宏观性质，则单纯的力学方法便不适用了。首先，因为宏观物质中所包含的微观粒子非常多，粒子之间的相互作用又非常复杂，我们不可能列出所有的微观粒子的运动方程，即使列出了所有微观粒子的运动方程，也不可能求解；另外，更重要的是，因为物质的宏观性质和微观粒子运动之间的关系不是简单的机械累积的关系，因此，即使我们能够列出所有微观粒子的运动方程并求出它的解，还是不能由此说明物质的宏观性质。实验事实和理论分析都说明，物质的宏观性质是微观粒子运动的平均性质，物质系统的宏观量是相应的微观量的统计平均值。因此，在统计物理学中，便是按照微观粒子运动的力学规律，并采用统计的方法，来揭示物质系统的宏观性质。

## (二) 统计物理学和热力学的关系

统计物理学和热力学都是关于热现象的科学的科学，但是，统计物理学和热力学是用不同方法来阐明热现象的规律的。

热力学是热现象的宏观理论。热力学的基础是由大量实验事实总结出来的三个基本定律。在热力学理论中，我们完全不涉及物质的微观结构，不引进任何假设和模型，而是从三个基本定律出发，通过严密的逻辑推理来揭示出物质的宏观热性质。因此，热力学理论具有高度的普遍性和可靠性。热力学理论的普遍性在于，它对任何物质系统都适用，就是说，不论是气体、液体、固体乃至于辐射场，也不论物质的化学性质如何，它的宏观热性质都遵守热力学的规律，都可用热力学方法来进行研究。热力学理论的可靠性表现在它所得出的结果都能与实验相符合。

然而，热力学理论也有一定的局限性。热力学理论的局限性表现在两个方面。第一，热力学理论对具体物质的某些特性不能提供其理论。例如，我们不能从热力学理论导出物质的物态方程，也不能导出物质的比热容公式。在热力学中，象物态方程和比热容这样一些性质，只能由实验来确定，而对这些性质的本质不能作出说明。第二，由于物质的宏观性质是微观粒子运动的平均性质，所以物质的宏观性质必然会出现涨落现象，这种涨落现象可以在光的散射和布朗运动等现象中观察出来。热力学理论没有涉及物质的微观结构，因而对于说明涨落现象完全无能为力。

统计物理学是热现象的微观理论。上面已经指出，在统计物理学中，我们把物质的宏观性质作为大量微观粒子运动的平均性质，因而统计物理学能够成功地解释涨落现象，揭示涨落现象的规律。同时，在统计物理学中，对物质的微观结构采取一定的模型后，便能从理论上导出物质的物态方程和比热容公式等。因此，统计物理学可以消去热力学的一些局限性。

### (三) 统计物理学的内容

统计物理学的内容分为三个部分。第一部分是平衡态的统计

理论。在这一部分中,应用微观粒子运动的力学规律和统计方法,可以导出热力学的三个基本定律,并赋予热力学定律以更为深刻的意义。这一部分通常被称为统计力学或统计热力学。物质的物态方程和比热容理论等也属于这一部分。第二部分是平衡态的统计理论。这一部分讨论物质在平衡态的性质以及从平衡态过渡到非平衡态的过程。近年来,平衡态的统计理论有了很大的发展,是当前统计物理学研究中的主要课题。第三部分是涨落理论。这一部分讨论物质系统宏观性质的涨落现象及其规律。

由以上所述可知,统计物理学是比热力学更为深刻的理论,它能解决热力学所不能解决的一些问题。然而统计物理学理论也有局限性。统计物理学对物质的微观结构采用一些模型,在某些问题中,我们所采用的物质结构模型只是物质实在结构的近似代表,在这种情况下,统计物理学理论的结果只能近似地反映物质的实在性质。

#### **(四) 统计物理学在物理学中的地位以及在生产技术中的应用**

统计物理学是一门基础科学,它在物理学的各个部门中以及生产技术中都有广泛的应用。

在热工机械和冷冻机械中,都是以气体或蒸汽作为工作物质。因此,为了作出这些机械的合理设计,对气体的比热容、熵和焓等热力学函数,必须掌握其精确的数据,而这些精确数据是根据对物质进行光谱分析的结果,并利用统计物理学理论计算得出的。

金属和半导体的导电性、导热性、霍耳效应和温差电效应等是他们的性能,这些性能对于研究金属和半导体材料和制造半导体器件具有重要的意义,而这些性能的理论研究属于统计物理学范围。

在极低温度下,一些金属和化合物出现超导电性,液态氦出现超流动性。超导电性和超流动性的研究都需要使用统计物理学理论。超导材料现在已被应用于生产技术和科学实验中,应用统计物理学对超导性进行分析和研究,对探索新的超导材料具有重要的意义。

电子学仪器的噪声问题是现代无线电技术中的重要问题,应用统计物理学的涨落理论可以揭示产生噪声的原因,从而找出抑制噪声的方法。

总之,统计物理学的应用范围非常广泛,以上只是几个例子而已。在本课程中,我们着重阐述统计物理学的基本原理,并讲述它的一些最简单的应用。

# 第一章 统计物理学的基本原理

## § 1. 物质的微观结构

在绪论中我们已经指出，统计物理学是从物质的微观运动来阐明物质宏观性质的科学，因此，在统计物理学中，我们首先必须说明以下几个问题：第一，物质的微观结构是怎样的？第二，怎样描述物质的微观运动？第三，物质的宏观热性质和物质的微观运动之间关系如何？在本节中，我们阐明第一个问题。

由于现代原子物理学的发展，我们对物质的微观结构已经具备了相当完整的知识。我们知道，物质是由许许多多的分子组成的，物质中的分子在不停息地无规则地运动着。分子又是由一个或几个原子组成的，例如碳分子是由一个碳原子组成的，氢分子是由两个氢原子组成的，二氧化碳分子是由两个氧原子和一个碳原子组成的，氨分子是由三个氢原子和一个氮原子组成的，等等。分子中的原子也在不停息地运动着。分子和原子无规则的运动叫做热运动。物质的聚集态不同，它的热运动方式也不相同。固体中的分子或原子只能在一个固定的平衡位置附近作微小的振动。液体中分子的运动基本上也是微小的振动，但液体的分子还能在液体中移动。气体分子可以在整个容器内运动。

原子本身还有复杂的结构。原子是由一个原子核和若干个电子组成的，例如氢原子是由氢核和两个电子组成的，锂原子是由锂核和三个电子组成的，等等。原子核带正电，电子带负电，在正常状态下，原子核所带正电和核外电子所带负电相等，所以正常的原

子呈中性。原子内的电子一方面绕原子核运动，一方面还有自己的内在运动或本征运动，这种本征运动叫自旋。现代量子力学理论已经能够完善地描述原子中电子运动的规律。

原子核也有内在结构，它是由质子和中子组成的。例如氦核是由两个质子和两个中子(氦4)或一个中子(氦3)组成的，锂核是由三个质子和三个中子(锂6)或四个中子(锂7)组成的。质子带正电，中子不带电，它们的质量几乎相等，约等于电子质量的1840倍。在中性原子中，原子核内的质子数和核外电子数相同，这个数叫做原子序数。例如氦的原子序数为2，锂的原子序数为3。原子核内的质子和中子以一种特殊的核力相互作用着，在这种核力的作用下，质子和中子以复杂的形式运动着，同时质子和中子也有本征运动，即也有自旋。近年来，由于高能核物理的发展，我们对核结构和核力的认识也有了较大的进展，目前关于核结构和核力的研究仍是物理学中的一个重要课题。

在统计物理学中，除了个别问题外，一般不必考虑原子内部的复杂结构，只须考虑到原子这一层次，就足以说明物质的许多宏观性质。

## § 2. 宏观量的统计性质

现在我们来讨论统计物理学中的另一个基本问题，物质的宏观性质与微观运动的关系问题。绪论中曾经指出，物质的宏观性质是其微观粒子运动的平均性质，物质的宏观量是相应的微观量的统计平均值。下面，我们以气体为例，来说明这个问题。

对于气体，我们所要讨论的宏观热性质就是它的密度、压力、温度、内能和熵等等，气体的这些性质都和气体的分子运动有密切的关系，而且都具有统计的性质，下面分别进行讨论。

首先讨论气体的密度。设气体的密度为  $\rho$ ，气体分子的质量

为  $m$ , 单位体积内的分子数为  $n$ , 则  $\rho = mn$ ,  $n$  被命名为分子数密度。考虑气体的一个小体积  $dV$ , 这个小体积内有  $ndV$  个分子。从微观看来, 在任何短的时间内, 都有许多分子进入  $dV$  内, 同时又有许多分子从  $dV$  内出来, 因此  $dV$  内的分子数是涨落不定的。由此可见, 气体的宏观密度是一种微观量的统计平均值。这里, 我们所选取的小体积  $dV$  从微观看来必须足够大, 观测的时间从微观看来必须足够长, 统计平均值  $n$  才具有稳定的数值。然而,  $dV$  从微观看来固然应该足够大, 从宏观看来却又必须很小。这是因为我们观测到的密度是体积  $dV$  内的平均密度, 在  $dV$  范围内的密度变化不应该显示出来; 如果从宏观看来  $dV$  太大, 便不能显示出密度随地点的改变。因此,  $dV$  是一个宏观小而微观大的体积。气体在  $0^{\circ}\text{C}$  和 1 大气压 (1 大气压 = 101325 帕) 下, 1 厘米<sup>3</sup> 的体积中约有  $2.7 \times 10^{19}$  个分子, 如果取一个  $10^{-9}$  厘米<sup>3</sup> 的体积, 这个体积从宏观看来是足够小了, 但其中仍有  $2.7 \times 10^{10}$  个分子, 从微观看来还是很大的。因此, 宏观小而微观大的体积是可以实现的。对于观测的时间, 从微观看来固然必须足够长, 但从宏观看来又必须很短, 才能显示出密度随时间的变化。气体在  $0^{\circ}\text{C}$  和 1 大气压下, 1 厘米<sup>3</sup> 体积内的分子在 1 秒钟内相互碰撞的次数约为  $10^{29}$  次, 如果我们取一个  $10^{-6}$  秒的时间, 这个时间在宏观看来是足够短了, 但在这个时间内,  $10^{-9}$  厘米<sup>3</sup> 体积内的气体分子仍然要碰撞约  $10^{14}$  次, 由此可见, 微观长而宏观短的时间也是存在的。按照以上的讨论, 气体的密度是在宏观短而微观长的时间内对宏观小而微观大的体积内所观测到的统计平均值。

其次讨论气体的压力。气体对容器壁的压力是气体分子对器壁碰撞的结果。在碰撞的瞬间, 分子将自己的动量传给器壁, 因而对器壁产生力的作用, 这个力即表现为气体的压力。讨论气体的压力时, 不必考虑气体分子的内部结构, 只需采取以下的简单模

型：假设气体分子是弹性小球，它的大小相对于气体所占体积来说可以忽略不计；每一个气体分子都按照经典力学中质点的运动规律而运动；除在分子相互碰撞的瞬间外，分子的相互作用可以忽略不计。这种模型便是理想气体模型。假设在体积为  $V$  的容器内盛有达到平衡的气体，分子的质量为  $m$ ，分子总数为  $N$ ，分子数密度为  $n = \frac{N}{V}$ ，气体的温度为  $T$ 。考虑器壁的一个面积元  $dA$ ，它的外法线即为  $x$  轴(图 1.1)。假设在  $dt$  时间内，气体分子碰撞  $dA$

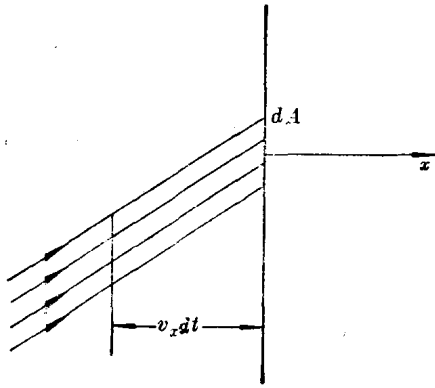


图 1.1

后在  $x$  方向的总动量改变为  $dM$ ，则根据牛顿运动定律， $dM$  应等于  $dA$  面作用于分子的力乘  $dt$ ，即

$$dM = -pdAdt \quad (1.2.1)$$

其中  $p$  为分子施于器壁的压力，所以  $-p$  就是器壁对分子的反作用。由于分子对器壁的碰撞不是连续的， $dM$  的数值是涨落不定的，只有当器壁的面积元  $dA$  是宏观小而微观大的量， $dt$  是宏观短而微观长的时间， $dM$  的数值才可能有稳定的统计平均值。由此可见，气体的压力也是一个统计平均值。

下面我们对理想气体的压力进行具体的计算。假设某个气体分子的速度为  $\mathbf{v}$ ，它在  $x$ 、 $y$ 、 $z$  三个坐标轴方向的分速度为  $v_x$ 、 $v_y$ 、



$v_z$ 。这个分子与面积元  $dA$  碰撞后，它的三个分速度变为  $v'_x$ 、 $v'_y$ 、 $v'_z$ 。因为我们假设气体分子是弹性小球，它和器壁的碰撞是弹性碰撞，所以有

$$v'_x = -v_x, \quad v'_y = v_y, \quad v'_z = v_z$$

由此可知，碰撞后这个分子在  $x$  方向的动量改变为

$$mv'_x - mv_x = -2mv_x$$

要计算出  $dM$ ，必须把  $dt$  时间内能够与  $dA$  碰撞的所有分子都考虑进去。由于大量气体分子运动的无规则性，在一定时刻，个别气体分子的速度是不能确定的，所以我们只能考虑速度出现在某一时段内的分子数。假设气体分子的速度出现在间隔  $(v_x, v_x + dv_x; v_y, v_y + dv_y; v_z, v_z + dv_z)$  内的分子数为  $f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z$ ， $f(v_x, v_y, v_z)$  名为气体分子的速度分布函数，显然，它是一个统计性的量。现在考虑一个柱体内的分子，这个柱体以面积元  $dA$  为底，以分子的速度  $v_x$  为轴线，以  $v_x dt$  为高。显然，这个柱体的体积为  $v_x dt dA$ ，其中分子数为  $nv_x dt dA$ ，速度在  $(v_x, v_x + dv_x; v_y, v_y + dv_y; v_z, v_z + dv_z)$  间隔内的分子数则为  $\frac{n}{N} v_x f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z dt dA$ 。在  $dt$  时间内，这些分子都能够与  $dA$  碰撞，它们碰撞后的动量改变为

$$\begin{aligned} & -2mv_x \cdot \frac{n}{N} v_x f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z dt dA \\ &= -\frac{1}{N} 2mnv_x^2 f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z dt dA \end{aligned}$$

因为在  $x$  方向分速度大于零的所有分子都能和  $dA$  碰撞，因此，由于和  $dA$  碰撞，气体动量的总改变量为

$$dM = -dt dA \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{1}{N} \cdot 2mnv_x^2 f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

由于分子运动的无规则性，沿  $x$  轴正向和沿  $x$  轴负向运动的分子

数应该相同,就是说,  $f(v_x, v_y, v_z)$  应该是  $v_x$  的偶函数,因而上式可以写成

$$dM = -dt dA \cdot mn \cdot \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

但

$$\frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

是  $v_x^2$  的统计平均值,于是

$$dM = -mn \overline{v_x^2} dt dA$$

和(1.2.1)式比较,便得到气体的压力为

$$p = mn \overline{v_x^2} \quad (1.2.2)$$

同样,考虑以  $y$  轴为法线和以  $z$  轴为法线的一个面积元,可以得到

$$p = mn \overline{v_y^2}, \quad p = mn \overline{v_z^2}$$

平衡时气体在各方向的压力相等,因此有

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} (\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}) = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

代入(1.2.2)式,得到

$$p = \frac{1}{3} mn \overline{v^2} \quad (1.2.3)$$

令  $K$  为气体分子的总平动能,它的统计平均值为

$$\bar{K} = \frac{1}{2} Nm \overline{v^2}$$

则(1.2.3)式可写成

$$p = \frac{2}{3} \frac{n}{N} \bar{K} = \frac{2}{3} \frac{\bar{K}}{V}$$

或

$$pV = \frac{2}{3} \bar{K} \quad (1.2.4)$$

(1.2.3)式或(1.2.4)式叫做理想气体的压力公式,它是气体分子运动论的基本公式。(1.2.4)式表明,理想气体的压力是和气体分子的总平动能的统计平均值相联系的。

理想气体的内能就是气体分子的总动能的统计平均值，因此内能的统计性质也是很明确的。

因为理想气体的物态方程为

$$pV = NkT \quad (1.2.5)$$

其中  $k$  为玻耳兹曼常数，其数值为

$$k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ 焦/开} \quad (1.2.6)$$

将(1.2.5)式和(1.2.4)式比较，得

$$\bar{K} = \frac{3}{2} NkT \quad (1.2.7)$$

(1.2.7)式显示了温度的统计意义：理想气体的温度与气体分子总平动能的统计平均值成正比，温度愈高时，分子的运动愈强，因此温度是分子运动强度的量度。

关于熵的统计意义，以后再作说明。

根据上面的分析，我们得出结论：任何宏观量的观测都是在宏观短而微观长的时间内进行的，观测得到的宏观量是微观量在宏观短而微观长的时间内的平均值。这是就一次观测而说的。统计物理学所要解释的宏观性质应该是在一定的宏观条件下多次观测的平均结果。因此，统计物理学所计算的统计平均值不是微观量的时间平均值，而是在一定条件下微观量对一切可能的微观运动状态的平均值。应该指出，由于每一次观测都是在宏观短而微观长的时间内进行的，在观测中微观运动状态已经发生了很大的变化，所以多次观测的结果应该等于对一切可能的微观运动状态的平均值。

### § 3. 相 宇

我们在 § 1 中已经简单地叙述了物质的微观结构和微观运动，现在进一步讨论描述一个系统的微观运动状态的具体方法。我们

假设微观粒子的运动遵守经典力学的规律，因此可用经典力学的方法来描述微观粒子的运动。对于结构复杂的多原子分子，它的运动可以有平动、转动以及其中各原子的相对振动，因此一般说来，可以把一个粒子看成是具有  $f$  个自由度的力学系统。从经典力学知道，对于一个具有  $f$  个自由度的力学系统，它的运动状态可由  $f$  个广义坐标  $q_1, q_2, \dots, q_f$  和  $f$  个广义动量  $p_1, p_2, \dots, p_f$  确定。如果力学系统有一个哈密顿函数  $H(q_1, q_2, \dots, q_f; p_1, p_2, \dots, p_f)$ ，则它的运动规律可由以下的哈密顿正则运动方程确定：

$$\left. \begin{aligned} \dot{q}_i &= \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i &= -\frac{\partial H}{\partial q_i} \end{aligned} \right\} \quad (i=1, 2, \dots, f) \quad (1.3.1)$$

对于保守力学系统，其哈密顿函数就是它的总能量。

如果我们已知一力学系统在某一初始时刻的广义坐标和广义动量的数值分别为  $q_{10}, q_{20}, \dots, q_{f0}; p_{10}, p_{20}, \dots, p_{f0}$ ，则通过求解哈密顿正则运动方程，便可以确定该系统的广义坐标和广义动量在任何时刻的数值，也就是在这个意义上我们说，一个力学系统的运动状态由它的广义坐标和广义动量来确定。

为了用几何方法来形象地描写微观粒子的运动状态，我们引进相宇的概念。想象一个  $2f$  维的空间，在此空间内作  $2f$  个互相垂直的坐标轴，其中  $f$  个坐标轴代表  $f$  个广义坐标，另外  $f$  个坐标轴代表  $f$  个广义动量，这样的空间便叫做相宇。显然，相宇中每一点都对应  $f$  个广义坐标和  $f$  个广义动量的一组值，因而代表微观粒子的一个运动状态。因此，微观粒子的运动状态可用相宇中的点来描述，我们把相宇中的点称为粒子的代表点。在粒子的运动状态变化时，它的代表点在相宇中的位置也发生变化，当粒子不停息地运动时，它的代表点便在相宇中画出一条轨道，叫做相轨道。

显然,相轨道由哈密顿正则方程确定。

对于一个由大量粒子组成的系统,我们也可以把它看成是一个力学系统,如果系统中有 $N$ 个粒子,每个粒子有 $f$ 个自由度,则这个系统有 $s=Nf$ 个自由度,因此可以用 $s$ 个广义坐标和 $s$ 个广义动量来描写它的微观运动状态。如果引用一个 $2s$ 维的相宇,则此相宇中一点便代表系统的一个微观运动状态,我们称此相宇中的点为系统的代表点。系统的微观运动状态变化时,它的代表点在相宇中画出一个相轨道,此相轨道由 $2s$ 个哈密顿正则方程确定。为了区别起见,我们把描述单个粒子的微观运动状态的相宇称作 $\mu$ 宇,描述一个系统的微观运动状态的相宇称作 $\Gamma$ 宇。显然, $\Gamma$ 宇中一点相当于 $\mu$ 宇中 $N$ 个点的总体。

下面说明相轨道的一些性质。系统从不同的初始状态出发,它的代表点将画出不同的相轨道,这些相轨道互不相交。因为哈密顿函数是广义坐标和广义动量的单值函数,所以正则方程的解是唯一的,因此,从一定的初始状态出发,代表点只能画出一条相轨道。如果两条相轨道交于一点,则从该点出发将有两条相轨道,这是不可能的。

对于保守力学系统,它的总能量在运动中保持不变,即哈密顿函数是一个运动积分:

$$H(q_1, q_2 \cdots q_s; p_1, p_2 \cdots p_s) = E(\text{常数}) \quad (1.3.2)$$

(1.3.2)式代表 $2s$ 维相宇中的一个曲面,叫做能量曲面。保守力学系统的代表点只能在能量曲面上运动。在以后的应用中,我们需要计算能量曲面所包围的面积。

现在我们举几个简单的例子。

### (一) 线性谐振子

一个粒子沿一直线作简谐振动,便是线性谐振子。例如,双原子分子中两个原子的相对振动,便可作为一个线性谐振子。线性

谐振子只有一个自由度，因而它的相宇是二维的。假设线性谐振子的广义坐标和广义动量为  $q$  和  $p$ ，它的质量为  $m$ ，振动频率为  $\nu$ 。则由经典力学知道，线性谐振子的哈密顿函数为

$$H(q, p) = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}m(2\pi\nu)^2q^2 \quad (1.3.3)$$

能量曲面为

$$\frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}m(2\pi\nu)^2q^2 = \varepsilon \quad (1.3.4)$$

由此可见，线性谐振子的能量曲面是一个椭圆，其长半轴和短半轴分别为  $\frac{1}{2\pi\nu}\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}$  和  $\sqrt{2m\varepsilon}$ ，如图 1.2 所示。显然，线性谐振子的相轨道也是这个椭圆。能量曲面  $\varepsilon$  所包围的相体积  $\omega(\varepsilon)$  就是 (1.3.4) 式所示的椭圆面积，因而有

$$\omega(\varepsilon) = \pi \cdot \frac{1}{2\pi\nu}\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} \cdot \sqrt{2m\varepsilon} = \frac{\varepsilon}{\nu} \quad (1.3.5)$$

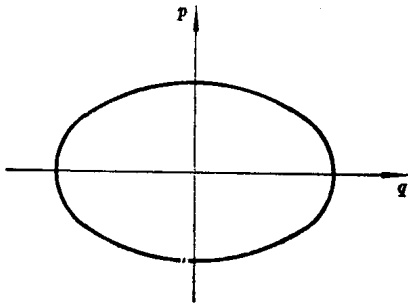


图 1.2

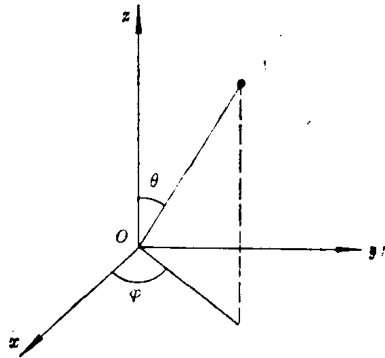


图 1.3

## (二) 转子

转子是具有两个自由度的力学系统。双原子分子的转动便可视为一个转子。如图 1.3 所示，转子的位置可由球坐标系中的  $\theta$  和  $\varphi$  两个角度确定。 $\theta$  和  $\varphi$  就是转子的广义坐标，对应的广义动

量为  $p_\theta$  和  $p_\varphi$ , 因而转子的相宇是四维的。从经典力学知道, 转子的哈密顿函数为

$$H(p_\theta, p_\varphi, \theta, \varphi) = \frac{1}{2I} \left( p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2 \right) \quad (1.3.6)$$

式中  $I$  为转子的转动惯量。转子的能量曲面为

$$\frac{1}{2I} \left( p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2 \right) = \varepsilon \quad (1.3.7)$$

这个能量曲面所包围的相体积为

$$\omega(\varepsilon) = \iiint_{H \leq \varepsilon} d\varphi d\theta dp_\theta dp_\varphi = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \iiint_{H \leq \varepsilon} dp_\theta dp_\varphi$$

从(1.3.7)式可知, 能量曲面在动量空间内的“投影”是一个椭圆, 长半轴和短半轴分别为  $\sqrt{2I\varepsilon}$  和  $\sqrt{2I\varepsilon} \sin \theta$ , 因此

$$\begin{aligned} \iint_{H \leq \varepsilon} dp_\theta dp_\varphi &= \pi \cdot \sqrt{2I\varepsilon} \cdot \sqrt{2I\varepsilon} \sin \theta = 2\pi I \varepsilon \sin \theta \\ \omega(\varepsilon) &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi 2\pi I \varepsilon \sin \theta d\theta = 8\pi^2 I \varepsilon \end{aligned} \quad (1.3.8)$$

### (三) 单原子分子理想气体

设有  $N$  个单原子分子组成的理想气体系统, 分子的质量为  $m$ , 气体的体积为  $V$ 。这个系统有  $3N$  个自由度, 它的相宇是  $6N$  维的。系统的哈密顿函数是

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) \quad (1.3.9)$$

能量曲面是

$$\sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) = E \quad (1.3.10)$$

这个能量曲面所包围的相体积为

$$\begin{aligned} \Omega(E) &= \int_{H \leq E} \cdots \int dx_1 dy_1 dz_1 \cdots dx_N dy_N dz_N \times \\ &\quad \times dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} \cdots dp_{Nx} dp_{Ny} dp_{Nz} \end{aligned}$$

$$= V^N \int_{H \leq E} \cdots \int dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} \cdots dp_{Nx} dp_{Ny} dp_{Nz}$$

由(1.3.10)式可知,能量曲面在动量空间内的“投影”是一个  $3N$  维球面,半径为  $\sqrt{2mE}$ ,因此

$$\int_{H \leq E} \cdots \int dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} \cdots dp_{Nx} dp_{Ny} dp_{Nz} = K(2mE)^{\frac{3}{2}N} V^N$$

$$\Omega(E) = K(2mE)^{\frac{3}{2}N} V^N \quad (1.3.11)$$

式中  $K$  是一个常数,其数值可以计算出来<sup>①</sup>,但  $K$  的具体数值对今后的应用无关紧要,所以我们不对它进行计算。

#### § 4. 统计系综

在 § 2 中已经阐明,统计物理学所要解释的物质系统的宏观性质应该是在一定的宏观条件下对一切可能的微观运动状态所求得平均性质,现在我们来讨论如何由微观量用统计平均方法求得宏观量。

按照 § 3 所讲,一个宏观系统可视为一个具有  $s$  个自由度的力学系统,它的微观运动状态由  $s$  个广义坐标和  $s$  个广义动量确定,或由  $2s$  维相宇中的点描述。系统的可能的微观运动状态与系统所处的宏观条件有关。例如,如果我们所研究的系统是与外界隔绝的孤立系统,则它的总能量不变,只有能量曲面上的点所代表的微观运动状态才是可能的状态。因此,系统微观运动状态的代表点连续地分布在相宇中的一个区域内,而且一般说来,代表点在相宇中的分布是不均匀的。现在我们引进代表点密度的概念。设在某一相体积元  $d\Omega$  内的代表点数量为  $Dd\Omega$ ,则  $D$  便是代表点的密

(1) 参阅王竹溪著《统计物理学导论》,人民教育出版社,1965年第2版,第33~34页。



度。应该指出,由于代表点连续地分布在相宇中某一区域内,代表点的总数有无穷多个,任一单位相体积内的代表点也有无穷多个,因此,代表点的密度 $D$ 不应理解为单位相体积内代表点的个数。我们可以把代表点视为 $2s$ 维空间内的流体,把代表点的总量比拟为流体的总质量,把代表点的密度比拟为流体的密度,我们就是在这种意义上应用代表点密度这一概念的。如果代表点的总量为 $N$ ,则

$$\int D d\Omega = N \quad (1.4.1)$$

(1.4.1)式中的积分是 $2s$ 重积分的简写,积分区域为代表点在相宇中分布的区域,

令 $\rho = \frac{D}{N}$ , $\rho$ 名为系统微观运动状态的几率密度, $\rho d\Omega$ 则为系统的微观运动状态的代表点出现在相体积元 $d\Omega$ 内的几率。由于代表点在相宇中的分布一般是不均匀的,所以 $D$ 和 $\rho$ 都是广义坐标和广义动量的函数, $\rho$ 叫做系统的微观运动状态的统计分布函数。从(1.4.1)式得到

$$\int \rho d\Omega = 1 \quad (1.4.2)$$

(1.4.2)式叫做分布函数的归一化条件。

现设有一个微观量 $u$ ,它是广义坐标和广义动量的函数,当系统处于某一微观运动时, $u$ 具有一定的数值, $u$ 对一切微观运动状态的平均值 $\bar{u}$ 为

$$\bar{u} = \int u \rho d\Omega \quad (1.4.3)$$

(1.4.3)式是计算统计平均值的一般公式。

按照以上所讲,要计算微观量的统计平均值,必须确定分布函数 $\rho$ ,而要确定分布函数 $\rho$ ,则应首先了解分布函数的性质。为了讨论分布函数的性质,我们引入统计系综的概念。设想一大群相同的系统,它们处在相同的宏观条件下,但具有不同的微观运动状