

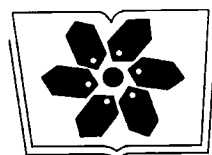
陈敏伯 著

统计力学

——理论化学用书



科学出版社



中国科学院科学出版基金资助出版

统计力学

——理论化学用书

陈敏伯 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是为理论化学、物理化学专业的教师、科研人员、研究生,或者想要熟悉理论的实验物理化学家们,包括对分子模拟、材料模拟中的统计力学原理感兴趣的读者写的统计力学。

众所周知,统计力学与量子力学构成了整个物质理论的两大部分,因此也是理论化学的两大组成部分。本书在比较严格的理论框架下,系统介绍统计力学。全书共 16 章,内容涵盖经典动力学、量子动力学、系综原理、系综原理在若干化学问题上的应用、相关函数、连续介质力学、非平衡热力学、涨落理论、概率论方法、动理学描述与 Boltzmann 方程、Brown 运动、Langevin 方程及 Fokker-Planck 方程、线性响应理论、Zwanzig-Mori 投影算符理论、密度泛函理论。并且书后备有附录介绍多个数学工具,以方便阅读。

本书可作为高等院校、研究所化学、物理、材料科学、生命科学等有关专业领域教师、科研人员的参考书和研究生教材。

图书在版编目(CIP)数据

统计力学:理论化学用书/陈敏伯著. —北京:科学出版社,2012

ISBN 978-7-03-034224-9

I. ①统… II. ①陈… III. ①统计力学 IV. ①O414.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012) 第 085878 号

责任编辑:周 强 房 阳 / 责任校对:朱光兰

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:陈 敬

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>

铭浩彩色印装有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012 年 5 月第 一 版 开本: B5 (720 × 1000)

2012 年 5 月第一次印刷 印张: 33

字数: 660 000

定价: 89.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

序

科学技术是第一生产力, 21 世纪的世界经济危机, 归根到底要靠新的科技革命来解决. 最近, 白春礼院长在第 13 届中国科协年会作报告, 号召中国人要做第六次科技革命的领头羊. 我非常同意他的观点. 第六次科技革命的内涵, 国内外都在讨论之中. 从方法论的角度来看, 第六次科技革命将是实验方法、理论方法和计算方法三者并重, 交叉联合应用的革命.

计算方法可以虚拟实验, 大幅度节省人力、物力, 提高效率, 其前提是要提出一个符合实际的分子模拟、材料模拟、生物模拟来计算各种物性和生理效应, 或其他模拟来预测实验结果 (如小浪底水库放水冲洗黄河泥沙的模拟).

要提出好的分子模拟、材料模拟、生物模拟, 必须有厚实的理论基础. 统计力学是理论物理和理论化学的重要组成部分之一, 也是联系实际问题时科学家首先需要的理论知识准备. 运用分子模拟、材料模拟方法时, 需要的理论知识更多的还是来自统计力学. 长期以来理论化学没有得到应有的重视, 统计力学更没有得到重视. 经常把模拟看成只是对商品软件的熟练使用, 对模拟方法缺乏必要的理论准备, 这样提出的模拟, 缺少坚实的理论基础, 难于指导和虚拟实验. 面临这种情况, 需要理论化学家更主动、更敏锐地应对. 要及时地在统计力学学科上赶上国际水平, 陈敏伯教授这本书就是在这样的考虑下写成的.

该书讲述的统计力学具有以下鲜明特点:

(1) 该书一开始就立足于概率论即信息论的观点, 引入纯态与混合态的概念, 于是系综就自然地成为统计力学的基础. 这样做, 一是把对自然界认识的起点就建立在统计决定论上. 而机械决定论只是其中的特例. 二是容易从中理解系综的物理意义, 避免把系综当作单纯的数学工具. 更重要的第三点是, 由此建立起来的经典统计力学和量子统计力学具有统一的理论形式.

(2) 无论经典还是量子场合, 该书都通过在不同的约束条件下的熵极大原理导出不同的系综理论. 不同的系综本质上来自 Lagrange 不定乘子法中不同的约束条件. 随之推出统计力学丰富而庞杂的具体内容. 这样的理论体系给人以纲举目张的认识.

(3) 该书为了达到强调物理意义的目的, 采取不回避数学问题的态度. 强调各种物理量不同阶的张量属性, 大量运用算符方法, 从线性空间、张量、算符方法、积分变换到解微分方程这些数学工具, 都尽量给予物理的理解. 理解数学表式背后的物理意义是判别对知识理解深度的试金石. 这对理论化学的研究者和学生都是不可

缺少的。读者可以循着该书的各例去具体掌握它，久而久之，就能提高学术造诣。

目前，科学界越来越公认：实验、形式理论和计算是创造、发现科学新概念的三大支柱。理论化学就是用第一原理的方法来解释和理解化学问题的理论学科。由于历史原因，相对而言，我国理论化学界量子力学讲得较多、较深，统计力学讲得较少、较浅，要改变这种不平衡的局面，也要看到量子力学和统计力学的融合是必经之途。要用统计的观点和系综的观点理解量子力学，而统计力学在很多场合也离不开量子观点。我预期陈敏伯教授的这本书将有力地推动中国理论化学界中统计力学的学科建设，使新一代理论化学人才得到全面的理论培养。

同时，陈敏伯教授的这本书也将能较好地满足我国广大物理化学研究者、分子模拟和材料模拟研究者对理论的渴求。因为在相当多的场合，一个理论表式难于让科学家立刻感悟到其中隐藏的科学概念，但是可以通过模拟计算发现它。无论称之为“仿真”、“模拟”还是“计算”，只要突出模型的物理意义而不仅仅是数学模型，那么它们无疑都能探索科学真理。形式理论与计算模拟两方面的相互补充、相互依存的特点必将日益突出，它俩对实验的推动作用将是史无前例的。科学发现这三大支柱的互动在就要来临的科技革命中将明显地发挥作用。一定是那场科技革命的一大特色。

因此我非常高兴推荐陈敏伯教授写的这本新世纪的统计力学优秀著作。

2011 年 11 月 28 日于北京蓝旗营

前言

本书是为理论化学专业的教师、科研人员、研究生,和想要熟悉理论实验物理学家们,包括对分子模拟、材料模拟中的统计力学原理感兴趣的读者写的统计力学。统计力学与量子力学构成了整个物质世界从微观到宏观理论的两大重要组成部分,因此这两门学科也是理论化学的两大主要组成部分。

1. 写作本书的三个目的

一是,作为理论化学的一部分,统计力学越来越显出它在理论化学中的重要地位。过去一谈起理论化学就是量子化学。其实,只要化学最终关心的是宏观行为,就必定要求助于统计力学。现在大家都认识到理论化学由量子化学与统计力学两大部分构成,而且更认识到两者密不可分。不了解量子力学只能停留在统计力学的外层,甚至连现代统计力学中的经典部分也呈现被量子力学改造过的深深印记。

统计力学受到中国化学界的注意还是 20 世纪 50 年代以后的事。第一本在中国化学界传播统计力学的书是北京大学唐有祺院士于 1964 年出版的《统计力学及其在物理化学中的应用》。在当时,那是一本至少可与国际化学界 G. S. Rushbrooke、T. L. Hill、N. Davidson 的著述媲美的著作,使中国化学界接受统计力学走出关键的第一步。可是紧接着浩劫来临。那是“ $1/2 + 1/3 = 2/5$ ”的时代(注:确有其事,不是笑话),批判“统计力学有什么用”的年代(当然挨批判的远不止统计力学)。改革开放以来,虽然化学界统计力学学科建设有所起色,也曾经出于化学工程在计算物性上的需要,出版过以《分子热力学》为名的统计力学书。但是,与很多其他化学专业相比有明显的差距。与量子化学相比,统计力学在中国化学界还远没有受到足够的重视。我国化学系的研究生教育对统计力学的要求明显过低。

二是,20 世纪 90 年代以后化学界对采用分子模拟计算各种物性的需求迅速高涨。这表示实验化学对理论化学提出了进一步的要求,形成分子模拟、材料模拟、药物设计等新的应用领域。这种形势极大推动了化学界对统计力学的重视。模拟的两大主要方法(分子动力学模拟和 Monte Carlo 模拟)原来就是基于统计力学发展起来的。不谙统计力学的人去作分子模拟,只能当软件操作员,分辨不出结果的物理意义,即使错了也难以发现。固然当前的科学研究都是站在前人工作的基础上的,经常需要使用商品软件。例如,用所谓量子化学软件计算焓变、熵变等;但是使用者必须明白单纯靠量子力学是无法计算焓变、熵变的,必须运用统计力学。所以要探究隐藏在软件背后的科学原理。可以说当下为数 $2/3$ 的分子模拟、材料模拟的研究

都涉及统计力学。

三是, 随着化学界的分子模拟和材料科学界的材料模拟的深入, 既涉及平衡态还涉及非平衡态的性质模拟。于是, 不但需要涉及平衡态的统计力学, 即统计热力学, 计算物质的热力学性质; 而且需要涉及非平衡态的统计力学, 用以解决各种输运性质 (如扩散系数、导热系数、黏性性质和导电性质等)、固体的弹性力学性质、各种物质的波谱性质 (包括红外谱、核磁共振谱、Raman 散射谱、中子散射谱) 等。还要懂得各种性质内在的联系。而这方面的书籍在我国还很少出版。

当然理论化学的发展动力不能仅仅考虑应付外界对计算、模拟日益增长的需求, 更要考虑学科自身的发展。半个世纪的历史经验告诉我们: “任务带学科” 的政策, 其结果学科往往落空。一门学科自身的建设不能等着靠应用项目来推动。德国教育、科研之父 Wilhem von Humboldt 在他的五原则中强调: 科学首先有它的自我目的, 至于它的实用性, 其重要意义也仅仅是第二位的。当然, 对真理进行的这种目标自由式的探求, 恰恰能导致可能是最重要的实用性知识, 并能服务于社会^[1]。曾经两度出任掌控美国科学政策的电机工程师 Vannevar Bush 教授 (原子弹计划的实际核心人物, 计算机与互联网的思想先驱) 强调: “基础研究是技术进步的先驱……” 基础科学一旦受命于不成熟的实际应用目标, 就会断送它的创造力。他又说: “一个在基础科学新知识方面依赖于他人的国家, 将减缓它的工业发展速度, 并在国际贸易竞争中处于劣势”^[2,3]。任务带学科其结果之一往往是等不及磨刀就上山砍柴。这样的策略在短时间内有可利用之处, 但当成长期政策是不可持续的, 是弊大于利的。工欲善其事, 必先利其器。基础科学 (包括统计力学) 是器, 器不利, 何论善其事。

当前, 已经进步到 “化学不再是单纯实验科学” 的时代^[4]。理论化学至少应当成为整个物理化学界的学术素养, 正如实验物理离不开理论物理一样。理论化学应当成为在世界科研热点出现以前就已经在探索的先行者, 而不只是轮到在某应用项目需要特种功能材料时才想到要发展的学科。实际上, 国内参加分子模拟学术会议的与会者中, 来自工科院校的人数已经超过 1/2。那些来自机械系、材料科学系、冶金系、化工系的研究者正在催促着化学界统计力学学科建设的步伐。

2. 希望本书能具备的特色

(1) 本书一开始就引入混合态的概念, 于是系综就自然成为统计力学的基础 (图 1)。这样做, 把我们对自然界认识的起点建立在统计决定论上。就如纯态是混合态的特例一样, 经典决定论只是统计决定论的特例。不必把经典力学与 Laplace 决定论划等号。二是, 容易从中理解系综的物理意义, 系综就是对不同的实验的初始条件作平均, 那是理论对实验客观属性贴近的体现。不至于, 一读到系综的样本数是一个想多大就有多大的概念, 就把系综当成为单纯的数学工具。检验理论实验总

数就应该是一个想多大就有多大的数. 更重要的是, 由此建立起来的经典统计力学和量子统计力学具有统一的理论框架 (图 1).

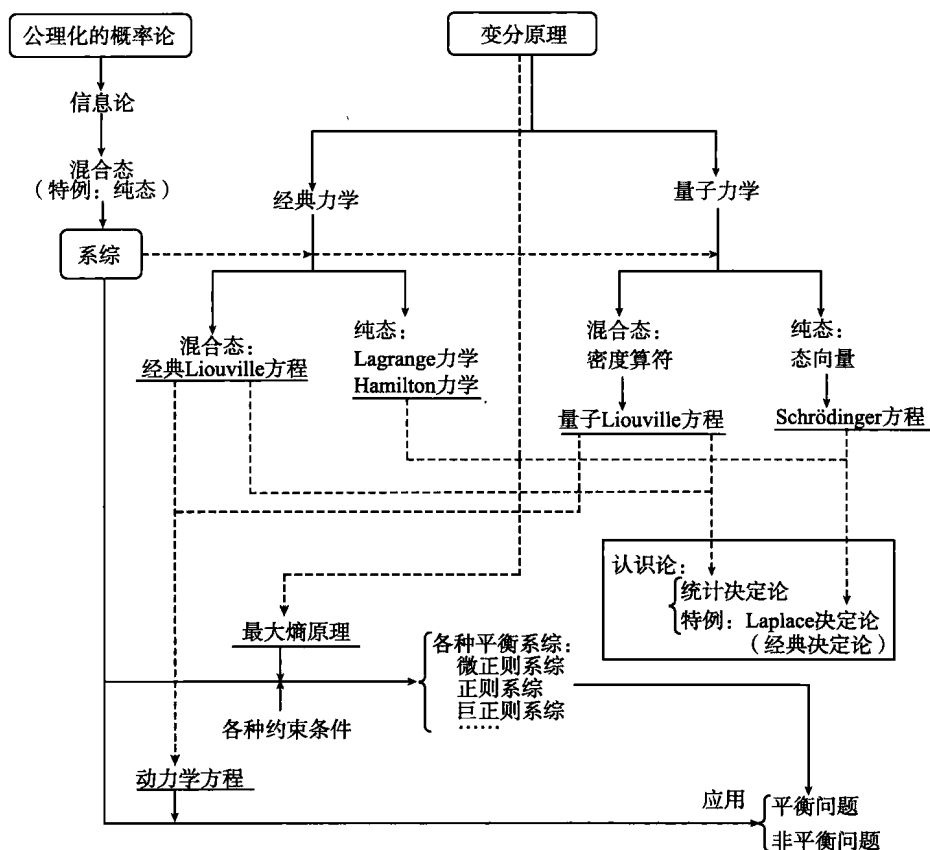


图 1 本书脉络

(2) 本书大量运用变分原理. 无论经典还是量子场合, 本书都通过熵极大原理在不同的约束条件下导出不同的系综理论. 不同的系综本质上来来自不同的约束条件. 随之推出统计力学丰富而庞杂的具体内容. 希望这样的理论体系能够在应用庞杂的情况下也保持脉络清晰的印象 (图 1).

(3) 本书采取不回避数学的态度. 化学家不是数学家, 那为什么要强调数学演绎呢? 化学家都有这样的体会: 理解问题靠物理意义. 但是, 恰恰出于强调物理意义的目的, 就必须求助于数学. 用数学传达的思想最少发生歧义和误解. 例如 Laplace 决定论与统计决定论的关系问题, 上百年来哲学家 (包括科学哲学家) 总以为它们是对立的. 借助于概率论这个对立很自然地就弥合了: 前者是后者的特例. 回避数学的做法并不能在相当多数场合把物理问题阐述透彻. 搞不好还会误解, Pauling 的共

振论就是一例。我相信这样的话：“数学带来的想象力远远超出人们的想象力”(恕我疏忽，我原以为这句话是 Freeman Dyson 教授说的，可现在怎么也核实不了)。理论物理学这一百年来的辉煌成果就是明证。

具体来说，本书强调各种物理量的张量属性，大量运用算符方法，从线性空间、张量、算符方法、积分变换到解微分方程这些数学工具，都尽量给予物理的理解。又提供了 9 项数学附录，便于读者循着本书的各例去具体掌握数学。开始时或许颇有难度，久而久之，化学家还是可以逐步练就一套从形式理论的数学语言中获取物理意义的能力。所谓基本功就是这么来的。也可由此判别对知识理解的深度。这是理解自然不可缺少的语言。

本书副标题为“理论化学用书”。其用意并不是限定阅读对象的范围，而是希望尽可能把问题阐述清楚，尽可能做到演绎一步不跳，扩大读者范围。希望在化学走向严密科学的道路上本书能够起到应有的促进作用。

3. 本书对象

本书是为高等院校、研究所的理论化学、物理化学专业的化学家、研究生写的统计力学。本书没有涉及远非平衡态、混沌运动等非平衡统计力学的重要内容。原因之一是，目前化学界对这一领域的知识需求还远不如对其他统计力学领域那么迫切、广泛；原因之二也是囿于本书篇幅和本人的能力所限。本书实际上写的是平衡态和近平衡态的统计力学。本书也适合于高等院校、研究所的物理学、材料科学专业的师生们。读者最好已经具有量子力学、统计力学的基础知识。

笔者愿意传达前辈们的忠告：准备草稿纸，动笔演绎，一个不漏。李政道教授回忆他从师 Fermi 时说：“他的学生必须能够证明或推导所用的一切公式……认为一个人绝对不能接受自己没有独立验证过的别人的计算结果”^[5]。例如要搞通向量分析、张量分析的技巧，不妨收集各本书中所有 60 多条张量分析公式，逐个证明，自然会有独到的体会。凡是理论学科，都要反复学几遍才能得到要领。不要指望听一遍就懂得个大概，不要在“自我感觉差”面前退缩。“不懂”意味着您正在入门。更不要指望寓教于乐。不过，在熬过长夜、忽然开朗之际，“乐”就会不期而降，那是晨曦中第一原理送来的神圣感，体念 Einstein 所言：“最不可思议的是这个世界竟然是那样地有规律！”。如此近距离地触摸天庭、聆听天籁，那是神圣的精神感受，没有什么比它更奇妙、更普遍的了。所以人们有理由将自然界中的普遍规律尊称为第一原理(first principle)。面对这样的神圣，当然无法把科学的价值仅仅理解为“对社会有用”。

4. 本书内容

本书共 16 章。在第 1 章引言中介绍基本概念。主要突出两点：宏观量的统计性质和统计力学在对体系作力学描述的三种不同层次，也就是 Bogoliubov 关于不同

标度描述方法的思想: 微观标度、动理学标度、和流体力学标度. 第 2 章介绍经典动力学, 特点在于利用信息论这一数学工具自然地在经典力学中引入混合态的物理观点, 也就必然地而且一开始就引入系综的概念. 完成从 Hamilton 理论到 Liouville 理论的自然过渡. 这一过渡体现了 Laplace 决定论与统计决定论的统一. 此后, 用三章的篇幅 (第 3~5 章) 将平衡态的统计力学, 即统计热力学, 构建在系综原理的基础上. 并用大量的化学应用问题如固体、外磁场中的气体、气固吸附、吸附竞争和非理想气体等, 以此让读者对系综原理在统计热力学中的地位有所具体认识. 巩固读者对系综原理的理解.

第 6 章介绍的相关函数包括空间位置的相关函数和时间相关函数, 是处理平衡问题和含时的非平衡问题共同需要用的基本工具之一. 尤其是目前大部分对统计力学感兴趣的化学家主要从事分子模拟和材料模拟研究, 相关函数是基本工具之一, 故单独立一章介绍.

第 7~16 章是与时间有关的统计力学, 即非平衡统计力学或含时统计力学部分. 第 7 章量子动力学介绍量子统计力学的基本原理; 这里所以把 Hilbert 空间与 Liouville 空间的量子动力学都介绍, 一是强调经典动力学和量子动力学在形式理论上的一致; 二是区分各种物理量不同的张量属性有利于今后的深入学习.

鉴于统计力学架起微观到宏观的桥梁, 其实必须采纳多层次的描述方法. 第 8 章介绍的连续介质力学 (即流体力学) 是其中宏观到介观层次统计力学描述的重要工具. 为读懂这一章, 需要平直空间的张量分析. 从中看到张量不仅在数学上简洁明了, 而且在物理上都是必需的. 这一章中, 从不可压缩流体的 Navier-Stokes 方程导出关于球形粒子在流体中受到阻力的著名的 Stokes 公式, $F = 6\pi\eta Ru$, 一般书中是难以找到的. 读者可从中领略科学理论精巧的侧面.

在第 9 章介绍了非平衡热力学之后, 就进入非平衡统计力学的中心内容: 第 10 章讲涨落理论; 第 11 章讲动理学描述与 Boltzmann 方程; 第 12 章讲概率论方法; 第 13 章讲 Brown 运动, Langevin 方程及 Fokker-Planck 方程; 第 14 章讲线性响应理论与涨落耗散定理; 第 15 章讲 Zwanzig-Mori 投影算符理论; 最后, 第 16 章讲密度泛函理论——从电子到液体. Parr 学派以密度泛函理论为工具给我们带来了绝对电负性、绝对硬度的概念, 从统计力学的涨落理论和涨落耗散定理出发证明了最大硬度原理. Parr 开创了化学概念第一原理化的明确道路. 本书还介绍了 Mermin, Evans 等是如何将分子尺度的密度泛函理论推广成为有限温度、介观尺度的密度泛函理论的.

本书附有 A~I 共 9 个附录. 主要针对化学系师生学习过程中通常会遇到的数学问题. 包括: 赋范线性空间, 算符代数, 信息熵表式的证明, 向量与张量分析, 最陡下降法近似求解定积分及 Stirling 公式, 泛函微积分, 凸函数、Jensen 不等式和 Gibbs 不等式, Fourier 变换及 Laplace 变换, 以及概率论的公理化. (关于普适物理

常数、矩阵、微分、积分与级数公式、Legendre 变换、Euler 齐次函数、Dirac δ 函数、Heaviside 阶跃函数、辛几何基础方面的基础知识, 可参见拙著《计算化学 —— 从理论化学到分子模拟》的附录 A 到附录 K, 科学出版社, 2009 年.)

5. 致谢

在本书出版之际, 笔者深切感谢业师北京大学徐光宪院士多年的帮助、指教. 徐先生耄耋之年还欣然动笔为本书作序, 笔者深受感动. 几十年前是徐先生把我带进了理论化学的领域. 先生治学严谨, 事必躬亲、一丝不苟, 他的授业、科研之道, 深深地印在几代学人的心中. 笔者也由衷感谢北京大学王德民教授和中国科学院北京研究生院的黄明宝教授, 我们共同的学术鉴赏取向把我们联系在一起. 本书的形成与他们的鼓励、交流分不开.

笔者深深感谢北京大学唐有祺院士. 在那恐怖的岁月里, 我躲在北京原子能研究所偌大图书馆、实验室的犄角旮旯处, 独自读唐先生的名著《统计力学: 及其在物理化学中的应用》(书的扉页上还留着我当年写的字“1966 年 8 月 14 日购于隆福寺旧书店”). 尽管有时硬着头皮也读不懂. 但是, 终于浮出一条清晰的体会: 单靠排列、组合把全部热力学函数算出来. 它强烈地吸引我继续读下去. 后来, 有幸在北京大学聆听唐先生亲授. 那就真正把我引上了统计力学的正道.

笔者感谢北京大学黎乐民老师, 是黎老师讲授的群论课让我第一次明白科学理论中头等重要的是抽象能力. 他的课授的是“学”、不是“术”, 远超当时国际化学界流行的 F. A. Cotton 的群论名著. 各种理论之间的贯通只能靠抽象, 不抽象就无法贯通. 完成一次抽象, 学识就上升一个层次.

有了在北京大学诸位先生授课的引领, 我后来才有能力接受和理解 R. G. Parr 院士的那一套授业风格, 平时略显羞意的 Parr 教授每谈到一个变分原理, 就口若悬河、眉飞色舞, 大有不谈变分原理就算不上理论的意思. 读者也将会在本书中看出笔者对变分原理的偏好. Parr 教授满脑子第一原理的框架, 教什么课也不时提及那个框架.

A. DePristo 教授教我非平衡统计力学. 他语速极快, 自顾自、满堂灌, 根本不管你是否听懂, 只顾他说理的连贯与严密, 不时冒出几句令人击节的话来. 听他的课虽然累, 但是课后一经整理, 实际收获出乎寻常. 遇到这样的老师也是非常幸运的. 不一定只有循循善诱的老师才是好老师. 研究生要善于从不同风格的老师处汲取学识, 尤其是深层的学术功底.

1986 年秋季, 我在北京大学为物理化学专业研究生初次开设“含时统计力学”课程 (60 学时). 可能这是国内化学系最早开设的此类课程. 开课, 唐有祺先生还提醒我开这门课程应注意的重点.

笔者深深怀念我国物理化学的奠基者之一吴征铠院士 (1913—2007). 70 年代

我有幸在中国科学院北京原子能研究所跟随他一起赶国家重点任务,不分昼夜地讨论、做实验、争论、畅谈,贴身领教他的剑桥风格,接受他的耳提面命,他既率直、严格又亲切、宽容。

现在我每每想起这些,感慨万千。虽然我们这一代给疯狂的时代白白耽误了许多青春岁月,但命运让我不期遇上那么多位学富五车、古道热肠的老师,此生幸矣。

笔者非常感谢自己的研究生,与他们之间的讨论极大地帮助了本书的完成。笔者也感谢多年来国家自然科学基金委员会、国家科学技术部攀登计划、国家重大基础研究项目(973项目)、中国科学院创新基金等科研经费的资助,使笔者得以从事科研教学活动,给本书的写成打下基础。笔者也特别感谢中国科学院科学出版基金的资助和科学出版社周强先生等的细心阅读、耐心加工,尤其感谢他们对我意见的宽容、理解和采纳,使得本书得以与读者见面。

统计力学这门学科本来就涉及面极大。本书只是从理科化学的角度对统计力学勾勒了一个大致图像和理论框架,还有很多重要内容均限于篇幅而没有展开,甚至没有提及,如液体理论、量子气体、固体、相变与临界、标度理论、Ising模型、电解质理论、高聚物统计力学、包括核磁共振之内的波谱学以及大量的应用实例等。此外,本人才识有限,难免一隅窥管,诚望读者不吝指正。

陈敏伯

2011年12月于上海 三尺案前

参考文献

- [1] 倪光炯, 王炎森. 文科物理——物理思想与人文精神的融合. 北京: 高等教育出版社, 2005.
- [2] Stokes D E. 基础科学与技术创新: 巴斯德象限. 北京: 科学出版社, 1999. (这本书是科学家 Stokes 为反对 Vannevar Bush 思想而写. 但是依我毕生从事科研、教学的经验来看, 我们现在缺少的正是 Vannevar Bush 的思想.)
- [3] Bush V. 科学: 没有止境的前沿 (关于战后科学研究计划提交总统的报告). 北京: 商务印书馆, 2004; Zachary G P. 无尽的前沿: 布什传. 上海: 上海科技教育出版社, 1999.
- [4] The Royal Swedish Academy of Sciences. Additional Background Material on the Nobel Prize in Chemistry 1998, Oct. 12, 1998.
- [5] Novick R. Thirty Years Since Parity Nonconservation: A Symposium for T. D. Lee. New York: Birkhauser, Boston Inc., 1988: 153-165.

目 录

序

前言

第 1 章 引言	1
1.1 宏观量的统计性质	1
1.2 基本概念	2
1.3 统计力学中体系力学描述的三种不同层次	6
参考文献	8
第 2 章 经典动力学	9
2.1 Lagrange 函数	9
2.2 最小作用量原理和 Lagrange 方程	10
2.3 Hamilton 正则方程	13
2.4 最小作用量原理与 Hamilton 正则方程	15
2.5 概率分布函数、Liouville 方程	17
2.5.1 经典力学中的纯态与混合态	18
2.5.2 系综、系综平均	19
2.5.3 概率分布函数	21
2.5.4 Liouville 方程	22
2.6 经典 Liouville 算符、力学量的时间演化	24
2.7 经典演化算符、时间反演对称性	27
2.8 约化分布函数	31
2.9 全同粒子体系力学量的平均值	33
2.10 Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon 级联方程	35
参考文献	40
第 3 章 平衡态系综原理	41
3.1 微正则系综	41
3.1.1 等概率原理和微正则系综	41
3.1.2 Poincaré 回归定理	42

3.1.3 等概率原理和最大熵原理	44
3.2 正则系综	47
3.2.1 正则系综的最可几分布	48
3.2.2 正则系综中的热力学关系	50
3.3 巨正则系综	52
3.3.1 单组分 GCE 的最可几分布	54
3.3.2 多组分 GCE 的最可几分布	56
3.3.3 多组分巨正则系综与热力学的关系	58
3.3.4 Lagrange 待定乘子 β 的确定	59
3.3.5 Lagrange 待定乘子 γ 的确定	62
3.3.6 巨正则系综的公式小结	63
3.4 等温等压系综	66
3.4.1 体系的配分函数	66
3.4.2 常数 β, γ 的确定	67
3.4.3 等温等压系综的热力学关系	68
3.5 平衡态系综理论的小结	69
参考文献	71
第 4 章 近独立子体系的统计热力学	72
4.1 独立子体系和近独立子体系	72
4.2 粒子的配分函数	73
4.2.1 分子骨架的运动状态、简单体系的量子力学解	74
4.2.2 分子配分函数的析因子性	79
4.2.3 粒子平动、振动、转动的配分函数	80
4.2.4 Bose 子、Fermi 子和 Boltzmann 子	82
4.3 配分函数的经典表述	83
4.3.1 三维平动子配分函数的经典表述	87
4.3.2 刚性转子配分函数的经典表述	88
4.3.3 一维简谐振子配分函数的经典表述	88
4.4 平动子体系的分布函数	89
4.5 理想气体的热力学量	93
4.6 晶体的定容热容、Einstein 与 Debye 模型	95
4.6.1 单原子晶体的 Einstein 模型	95

4.6.2 晶体热容的 Debye 模型	97
4.6.3 热力学第三定律的统计力学基础	98
4.7 双原子分子的运动成分及其对称性	100
4.8 能量均分定律、双原子分子气体的热容	106
4.9 多原子分子的运动和配分函数	108
4.9.1 多原子分子的简正振动	109
4.9.2 多原子分子的转动惯量	114
4.9.3 多原子分子的能量	116
4.9.4 多原子分子的配分函数	117
4.9.5 s 个简谐振子组成的独立子体系	117
4.10 多原子分子气体的分布函数	119
4.11 化学平衡的统计理论	120
4.11.1 低压气相化学反应	120
4.11.2 气-固相的升华平衡	122
4.12 反应速度理论中的统计理论	123
4.12.1 Eyring 的过渡态理论	123
4.12.2 RRK 理论	126
4.12.3 RRKM 理论	128
参考文献	132
第 5 章 平衡态系综原理在化学中的应用	134
5.1 固体的状态方程	134
5.2 外磁场中的气体	136
5.3 气固吸附	140
5.3.1 气固单分子层吸附	140
5.3.2 气固多分子层吸附	144
5.4 吸附竞争	148
5.5 非理想气体	150
5.5.1 非理想气体的 virial 展开	150
5.5.2 van der Waals 气体的 virial 展开	151
5.5.3 非理想气体的巨正则系综理论	153
5.5.4 集团展开	158
参考文献	164

第 6 章 相关函数	165
6.1 空间相关函数	166
6.1.1 位置的概率密度、动量的概率密度	168
6.1.2 数密度及其涨落的空间相关函数	169
6.2 正则系综中的空间相关函数	172
6.2.1 约化分布函数	173
6.2.2 径向分布函数	174
6.2.3 直接相关函数和 Ornstein-Zernike 方程	176
6.3 时间相关函数	180
6.3.1 非平衡定态时的时间相关函数	180
6.3.2 平衡态时间自相关函数的性质	181
6.3.3 时间相关函数的应用	182
参考文献	183
第 7 章 量子动力学	184
7.1 Hilbert 空间中的量子动力学	184
7.1.1 含时与不含时的 Hamilton 量	184
7.1.2 纯态及其时间演化	184
7.1.3 混合态、密度算符及其时间演化	186
7.1.4 熵算符	194
7.1.5 约化密度算符	195
7.2 Liouville 空间中的量子动力学	197
7.2.1 量子 Liouville 算符	197
7.2.2 二能级体系、Liouville 空间	198
7.2.3 Liouville 空间中的时间演化	202
7.3 有限温度时的量子统计力学	204
7.3.1 正则系综	205
7.3.2 正则系综的 Helmholtz 自由能极小原理	206
7.3.3 巨正则系综	209
7.3.4 巨正则系综的巨势极小原理	212
参考文献	214
第 8 章 连续介质力学	215
8.1 基本概念	215

8.1.1 压强张量和应力张量	215
8.1.2 应变张量	217
8.1.3 广义 Hooke 定律	219
8.1.4 形变能	220
8.1.5 各向同性介质的形变能	224
8.1.6 各向同性介质的应力张量	225
8.2 流体力学	226
8.2.1 流体的运动方程	227
8.2.2 Helmholtz 速度分解定理	231
8.2.3 实际黏性流体的黏度	235
8.2.4 不可压缩流体的运动方程——Cauchy 方程	236
8.2.5 Stokes 流体	237
8.2.6 Navier-Stokes 方程	238
8.2.7 能量耗散率	240
8.2.8 Stokes 公式	240
8.2.9 黏性流体的流动	247
8.2.10 毛细管内黏性流体的流动、Poiseuille 公式	250
8.2.11 流体力学小结	251
8.3 连续介质的导热	253
8.3.1 Fourier 导热定律	253
8.3.2 静止连续介质的导热	253
参考文献	255
第 9 章 非平衡热力学基础	257
9.1 局域平衡近似	257
9.2 不可逆过程中的平衡方程	258
9.2.1 连续介质中的质量平衡	260
9.2.2 连续介质中的动量平衡	261
9.2.3 连续介质中的能量守恒	263
9.2.4 局域熵、不可逆过程的熵产生率	266
9.3 Onsager 关系	270
9.4 熵产生极小定理	275
参考文献	276