固体统计力学

史美伦 编

科学技术文献出版社重庆分社

固体统计力学

史美伦　编

北京师范大学
藏　书
1265192
图　书　馆

科学技术文献出版社重庆分社

固体统计力学　　史美伦　编

科学技术文献出版社重庆分社　出版

重庆市市中区胜利路91号

新华书店重庆发行所　发行

重庆新华印刷厂　印刷

开本：787×1092毫米　1/32　印张：12.5　字数：27万

1984年11月第一版　1984年11月第一次印刷

科技新书目：75—218　印数：6000

书号：17176·370　定价：1.80元

J911/230/108

序

经典统计力学的方法是解决许多重要的物理化学问题的常用方法。应用统计力学方法来研究物质各种聚集态的物理化学性质,已经在物理化学中形成了一个重要的分支。其中,统计方法对固体的研究,以 Ising 模型为发端, 经过 Wannier, Kramers及Onsager等人的努力,发展了矩阵方法,在合作现象的研究上有了重大的进展。七十年代以来,由于重正化群方法在临界现象研究中的应用,固体统计力学更得到了飞跃的发展。Wilson由于他在这方面的重大成就,获得了1982年的诺贝尔奖金。他的方法不仅是研究临界现象的有力工具,并且可以更广泛地应用在材料科学和其它问题的研究上。为了向广大读者介绍统计力学方法在固体研究中的应用,我们根据有关专著和文献编写了此书。在编写过程中,主要依据

A.Münster著 Statistische Thermodynamik, Springer Verlag(1974)

S.K.Ma著 Modern Theory Of Critical Phenomena, W.A.Benjamin, Inc.(1976)

等书,其中第九章主要取材于郝柏林等编著的统计物理学进展。本书的编写得到了同济大学黄蕴元教授的帮助和关怀,颜德岳副教授审阅了本书的原稿,金志泽等同志为本书绘制了插图,谨致谢忱。

编 者

1983年11月

目　　录

此为试读,需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com

第一章

统计系综

统计力学是物理学的一个分支，它研究物质的宏观性质与微观结构的联系。由于宏观物质是由大量微观粒子所组成，物质的宏观性质体现了组成该物质的大量微观粒子的统计平均性质。

统计力学按其所研究的宏观对象的运动性质可以分成两大类：如果宏观对象处于热力学的平衡状态，统计力学所研究的是宏观对象的热力学性质，则称为平衡态统计力学或称为统计热力学；如果宏观对象正在进行各种输运（或迁移）过程，统计力学研究宏观对象的输运过程的速率或与时间有关的特性，则称为非平衡态的统计力学。本书仅研究平衡态的统计力学。

统计力学连系物质的宏观性质和组成该物质的微观粒子的力学性质，从微观粒子的力学性质出发来得到物质的宏观性质。但是，必须注意的是，仅仅根据微观粒子的力学性质，决不可能得到物质的宏观性质。也就是说，宏观物质的热运动并不是组成该物质的微观粒子的力学性质的简单叠加。热运动是比机械运动更高级的运动形式。为了得到物质的热力学性质，除了必须了解组成该物质的微观粒子的力学性质以外，还必须就统计平均的方法（或统计分布的规律）作出假设。对于统计分布的规律，可作两种不同的假设：一种假设

是仅仅从概率论的要求出发，并认为各种可能出现的状态都是等几率的，这种统计力学称为经典统计力学；另一种假设在概率论的要求以外附加了微观粒子统计分布所必须满足的量子条件，这种统计力学称为量子统计力学。在研究固体的晶格统计时，因为量子效应对统计规律的改变并不显著，因此本书以经典统计为主。当然，在考虑到体系所允许的能级时，例如，晶格振动所允许的能级，必须从量子力学出发来考虑。

统计力学处理大量粒子组成的体系。这些粒子可以分成两大类：一类是可区分的，另一类是不可区分的。由于微观粒子的数量非常巨大，粒子的可区分性不可能是由粒子的不同品种(即不同质量或电荷等物理特性)来体现，而只能由粒子所处的空间位置来标记。因此，所谓可区分的粒子，也就是它在空间具有固定的位置，仅在该位置的邻域作振动的粒子。对于这种粒子，可以称为定域子。如果粒子可以在体系所处的整个空间范围内运动，则它是不可区分的。这种粒子称为离域子。在固体中，组成晶体的粒子都在晶格位置附近运动，故都是定域子。定域子和离域子在计算统计分布时略有不同。

一、相空间和刘维定理

设有N个粒子组成的经典力学体系，其位置可由$3N$个笛卡儿坐标$x_i(i=1, 2, \cdots\cdots 3N)$来标志。与这$3N$个坐标相对应的有$3N$个速度$\dot{x}_i(i=1, 2, \cdots\cdots 3N)$。如果在这$3N$个坐标之间存在$r$个约束，则$n=3N-r$称为该体系的自由度。

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

例如，一个由N个粒子所组成的固体，由于在三个不同的方向上存在平移不变性的要求和对三个不同方向上的旋转轴存在旋转不变性的要求，则其约束数$r=6$。该晶体的自由度数为$3N-6$，这$3N-6$个自由度称为振动自由度。一般，由于N为10^{23}数量级，$3N\gg 6$，可以把6忽略掉，而作自由度为$3N$来考虑。

对于各种具体的体系，有时笛卡儿坐标并不是最方便的。可以根据体系在对称性上的特征，引入各种不同的广义坐标来代替它们。设独立的广义坐标q_i有n个：

$$q_i=q_i(x_1,\ x_2,\ \cdots\cdots x_{3N})\qquad (i=1,\ 2,\ \cdots\cdots n)\qquad (1.1)$$

n即为体系的自由度数目$3N-r$。

广义坐标相对应的速度$\dot{q}_i$与$\dot{x}_k$有下列关系：

$$\dot{x}_k=\sum_{i=1}^{n}\frac{\partial x_x}{\partial q_i}\dot{q}_i \qquad (1.2)$$

由式(1.2)，体系的动能可表成广义速度$\dot{q}_i$的二次项之和：

$$E_k=\frac{1}{2}\sum_{i,j}a_{ij}\dot{q}_i\dot{q}_j \qquad (1.3)$$

其中

$$a_{ij}=a_{ji}=\sum_k m_k\frac{\partial x_k}{\partial q_i}\ \frac{\partial x_k}{\partial q_j} \qquad (1.4)$$

式中m_k为第k个粒子的质量。势能U仅是坐标和时间的函数

$$U=U(q_1,\ \cdots\cdots q_n,\ t) \qquad (1.5)$$

并且，作用在体系上的力可由势能的梯度来表示：

$$F=-\nabla U \qquad (1.6)$$

体系的拉格朗日函数（以下简称拉氏函数）为

$$L(q,\ \dot{q},\ t)=E_k(\mathrm{q},\ \dot{\mathrm{q}})-U(\mathrm{q},\ t) \qquad (1.7)$$

在经典力学的哈密顿形式中，引入广义动量p_i：

$$p_i=\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \tag{1.8}$$

体系的力学状态可由n个广义坐标和n个广义动量来表示，一个力学状态称为一个"相"。在式(1.3)中，动能由广义速度的二次项来表示，为了方便起见，可以变换为广义动量的二次形式。把式(1.3)写成矩阵形式：

$$E_k=\frac{1}{2}\tilde{\dot{\mathrm{q}}}\cdot A\cdot\dot{\mathrm{q}} \tag{1.9}$$

从式(1.7—1.9)可得

$$\mathrm{p}=A\cdot\dot{\mathrm{q}} \tag{1.10}$$

及

$$\dot{\mathrm{q}}=A^{-1}\cdot\mathrm{p}=B\cdot\mathrm{p} \tag{1.11}$$

因此，式(1.9)中的动能E_k可表示为

$$E_k=\frac{1}{2}\tilde{\mathrm{p}}\cdot B\cdot\mathrm{p}=\frac{1}{2}\tilde{\mathrm{p}}\cdot A^{-1}\cdot\mathrm{p} \tag{1.12}$$

矩阵A和B的行列式分别用Δ_A和Δ_B来表示，它们可表成：

$$\Delta_A=\left|\frac{\partial^2 E_k}{\partial\dot{q}_i\partial\dot{q}_j}\right|=\frac{\partial(p_1,\cdots\cdots,p_n)}{\partial(\dot{q}_1,\cdots\cdots\dot{q}_n)} \tag{1.13}$$

$$\Delta_B=\left|\frac{\partial^2 E_k}{\partial p_i\partial p_j}\right|=\frac{\partial(\dot{q}_1,\cdots\cdots\dot{q}_n)}{\partial(p_1,\cdots\cdots p_n)} \tag{1.14}$$

它们之间的关系为

$$\Delta_A=\Delta_B{}^{-1} \tag{1.15}$$

如果A为对角矩阵，即$a_{ij}=a_i\delta_{ij}$，则

$$a_i=b_i{}^{-1} \tag{1.16}$$

对于笛卡儿坐标，N个全同质点体系有下列简单关系：

$$\frac{\partial p_i}{\partial q_j} = m\delta_{ij}$$

因此

$$\Delta_A = m^{3N}$$

哈密顿函数H的定义为

$$H = \sum_{i=1}^{n} p_i \dot{q}_i - L \tag{1.17}$$

根据齐次函数的欧拉定理

$$H(\mathbf{q},\ \mathbf{p},\ t) = E_k(\mathbf{q},\ \mathbf{p}) + U(\mathbf{q},\ t) \tag{1.18}$$

如果力学体系的哈密顿函数不明显地依赖时间，则称该体系为保守力学体系。运动方程的哈密顿正则形式为

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i},\quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \tag{1.19}$$

如果坐标变换$\mathbf{q},\mathbf{p} \to \mathbf{q}',\mathbf{p}'$使新坐标$\mathbf{q}',\mathbf{p}'$,对正则方程(1.19)仍成立，则称该坐标变换为正则变换。正则变换与新旧坐标组成的各种生成函数有关。存在四种生成函数：

$$F(\mathbf{q},\mathbf{q}',t),\ F(\mathbf{q},\mathbf{p}',t),\ F(\mathbf{p},\mathbf{q}',t),\ F(\mathbf{p},\mathbf{p}',t) \tag{1.20}$$

以第一种生成函数为例。如果生成函数不明显地包含时间变量，则可由$F(\mathbf{q},\mathbf{q}')$确定正则变换的必要充分条件为

$$\frac{dF(\mathbf{q},\mathbf{q}')}{dt} = L(\mathbf{q},\dot{\mathbf{q}}) - L'(\mathbf{q}',\dot{\mathbf{q}}') \tag{1.21}$$

从此式可立即得到正则变换的方程式：

$$p_i = \frac{\partial F(\mathbf{q},\mathbf{q}')}{\partial q_i},\quad p'_i = \frac{\partial F(\mathbf{q},\mathbf{q}')}{\partial q'_i} \tag{1.22}$$

下面是一种常见的正则变换：

$$q_i' = q_i'(q_1, \cdots\cdots, q_n), \qquad p_i = \sum_{j=1}^{n} \frac{\partial q_i'}{\partial q_i} p_j' \qquad (1.23)$$

这种坐标称为稳定坐标。

如果J和K是广义坐标和广义动量的两个单值可微函数，则

$$\{J,\ K\} = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial J}{\partial q_i} \frac{\partial K}{\partial p_i} - \frac{\partial K}{\partial q_i} \frac{\partial J}{\partial p_i} \right) \qquad (1.24)$$

称为J和K的泊松括号。泊松括号对正则变换不变(这种性质称为正则不变性)。对于运动量$A(\mathbf{q},\ \mathbf{p}, t)$，根据式(1.19)，它对时间的全导数

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \{A,\ H\} \qquad (1.25)$$

体系的相空间(Γ空间)是由$2n$个笛卡儿坐标q_i和p_i所张的$2n$维欧氏空间。每一个可能的力学状态由相空间内一点(称为代表点)所表示。体系的运动状态由代表点在相空间内的运动曲线所表示，代表点在相空间内的轨迹称为轨道。代表点的轨道或者是相空间内的封闭曲线，或者是没有节点的螺旋曲线。运动方程的积分

$$F(\mathbf{q},\ \mathbf{p}) = 常数 \qquad (1.26)$$

如果是q_i和p_i的单值连续函数，则可称为一致积分。它满足

$$\{F,\ H\} = 0 \qquad (1.27)$$

一致积分的存在要求运动必须在$F(\mathbf{q}, \mathbf{p}) =$ 常数决定的$2n-1$维流形上进行。因此，不可能存在多于$2n-1$个线性无关的一致积分，$2n-1$个流形足以完全地确定运动轨道。一般说来，只有保守力学体系的能量积分可以确定其存在。如果拉氏函数具有平移不变性和旋转不变性，则其三个动量积分和三个角动量积分也是存在的。

统计力学的研究对象不是简单的力学体系，而是大量在物理上相近的体系的集合。这种大量体系的集合称为统计系综。统计系综在相空间的分布可由广义坐标和广义动量和时间的函数来表示，这一函数称为相密度。相密度 $\rho(\mathbf{q},\mathbf{p},t)$ 为非负实数，并满足归一化条件：

$$\rho=\rho(\mathbf{q},\mathbf{p},t)\geqslant 0$$

$$\int_{\Gamma}\rho(\mathbf{q},\mathbf{p},t)d\Omega=1 \tag{1.28}$$

式中$d\Omega$为相空间中的体积元。也可以从纯粹的概率论出发来引入相密度。相空间中的几率分布函数为$p(\mathbf{q},\mathbf{p},t)$，则

$$\int_{\Gamma}dP(\mathbf{q},\mathbf{p},t)=1 \tag{1.29}$$

该几率分布的密度为非负实函数$\rho(\mathbf{q},\mathbf{p},t)$，则对实$q_i$和 p_i满足：

$$P(\mathbf{q},\mathbf{p},t)=\int_{-\infty}^{q,p}\rho(\mathbf{q},p,t)d\Omega \tag{1.30}$$

力学量$A(q,p,)$的相平均或系综平均可定义为

$$\overline{A}=\int_{\Gamma}A(q,p)\rho(q,p,t)d\Omega \tag{1.31}$$

如果统计系综在相空间里的代表点为位置在 t_0时为 q_0，p_0，则根据运动方程可得在任意时刻t时的位置 q，p。系综在相空间的运动可以理解为一连续系列的把相空间映为自己的变换，这种自映射的变换构成一单参数连续群。如果在相空间Γ中的一个区域Γ'在系综运动过程中具有映射为它自身的性质，则称Γ'为相空间Γ中的不变区。

正则方程(1.19)意味着，并不是每一个在相空间内的自映射变换都代表了系综的可能运动的。在连续变换群中选出

代表系综可能运动的变换，是一个重要的问题。这就是所谓“刘维定理”。刘维定理有很多种叙述方式，它们各自从不同的角度来反映该定理的物理含义。

可以把系综在相空间的运动视为液体的流动，引进2n维矢量相速度$\vec{v}$，其2n个分量为$\dot{q}_i$和$\dot{p}_i$($i=1$，2，……n)。刘维定理可以表示为连续性方程

$$\nabla\cdot(\rho\bar{v})+\frac{\partial\rho}{\partial t}=0 \tag{1.32}$$

从正则方程(1.19)可知

$$\nabla\cdot\bar{v}=0 \tag{1.33}$$

因此，由相空间的代表点组成的液体是不可压缩的。由式(1.32)和(1.33)，可得

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}=-\left\{\rho,\ H\right\} \tag{1.34}$$

这是统计力学的基本方程，是刘维定理的第一种形式，可称为刘维方程。从式(1.25)和式(1.34)可得

$$\frac{d\rho}{dt}=0 \tag{1.35}$$

这是刘维定理的又一种表达方式，即相空间代表点的密度不变，又称相密度守恒原则。

刘维定理还可以表成相体积的形式。在一定的边界的范围内，相体积为

$$\int d\Omega$$

刘维定理可表述为

$$\frac{d}{dt}\int d\Omega=0 \tag{1.36}$$

即相体积守恒原则。

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com