薛定谔

1933年诺贝尔物理学奖获得者

ERWIN SCHRÖDINGER 著作选译

STATISTICAL THERMODYNAMICS

统计热力学

E. 薛定谔 著 徐锡申 译 陈成琳 校

高等教育出版社



014024283

0414.2
22





1933年诺贝尔物理学奖获得者
ERWIN SCHRÖDINGER 著作选译

STATISTICAL THERMODYNAMICS

TONGJI RELI XUE

统计热力学

E. 薛定谔 著 徐锡申 译 陈成琳 校

北京航空航天大学 ★藏书★ 图书馆

高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

北航 C1711706

0414.
22

图书在版编目（CIP）数据

统计热力学 /（奥）薛定谔著；徐锡申译. — 北京：高等教育出版社，2014.1

书名原文：Statistical thermodynamics

ISBN 978-7-04-039141-1

Ⅰ.①统… Ⅱ.①薛… ②徐… Ⅲ.①统计热力学 Ⅳ.①O414.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2013）第 302138 号

策划编辑 王 超	责任编辑 王 超	封面设计 王 洋	版式设计 马敬茹
插图绘制 尹 莉	责任校对 刘春萍	责任印制 韩 刚	

出版发行	高等教育出版社	咨询电话	400-810-0598
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	网 址	http://www.hep.edu.cn http://www.hep.com.cn
邮政编码	100120	网上订购	http://www.landraco.com http://www.landraco.com.cn
印 刷	涿州市星河印刷有限公司	版 次	2014 年 1 月第 1 版
开 本	787mm × 1092mm 1/16	印 次	2014 年 1 月第 1 次印刷
印 张	8.75	定 价	39.00 元
字 数	81 千字		
购书热线	010-58581118		

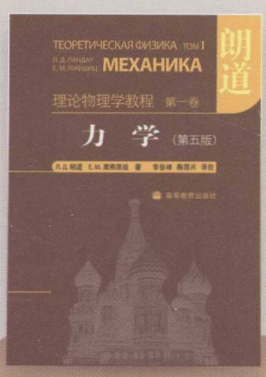
本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题，请到所购图书销售部门联系调换

版权所有 侵权必究

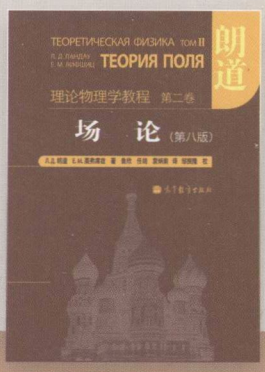
物 料 号 39141-00



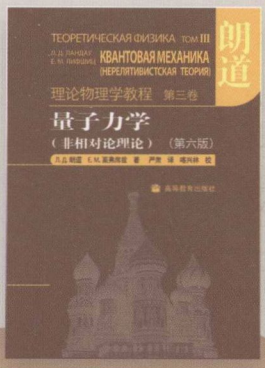
诺贝尔物理学奖获得者著作选译



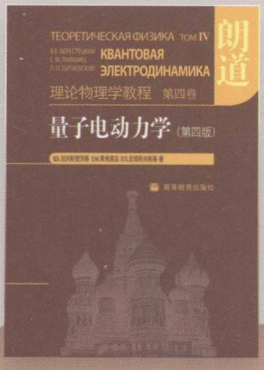
ISBN: 978-7-04-020849-8

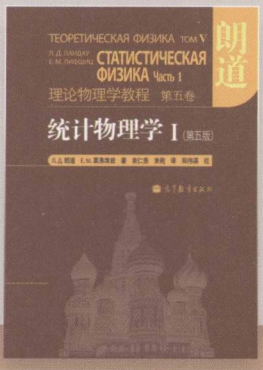


ISBN: 978-7-04-035173-6

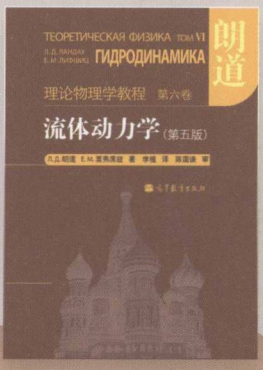


ISBN: 978-7-04-024306-2



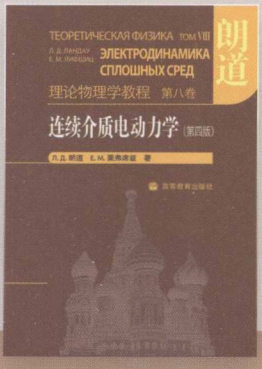


ISBN: 978-7-04-030572-2

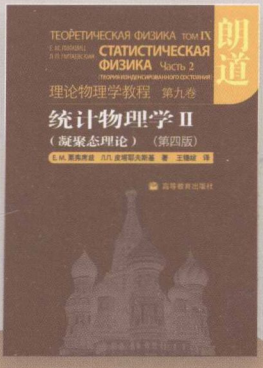


ISBN: 978-7-04-034659-6



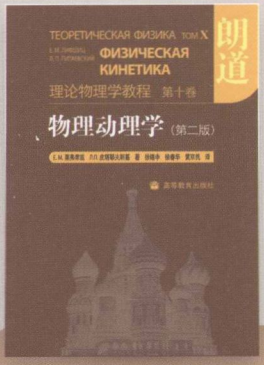


ISBN: 978-7-04-031953-8

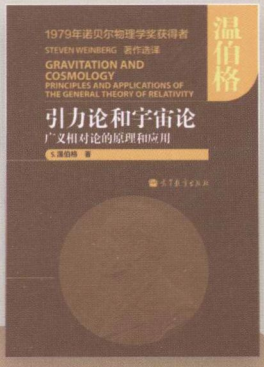


ISBN: 978-7-04-024160-0

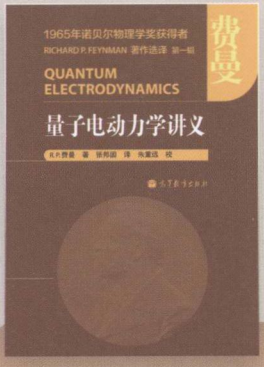
有ISBN号的截至本书出版时已出版



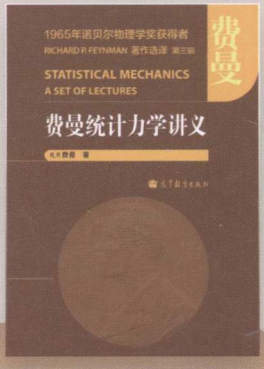




ISBN: 978-7-04-023069-7

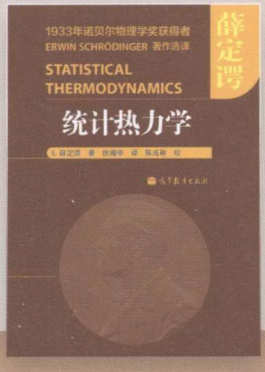


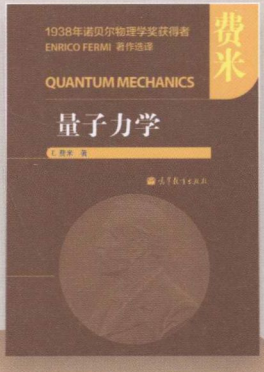




ISBN: 978-7-04-036960-1







ISBN: 978-7-04-039141-1

第二版序

认为一个物理过程包括了能量包在微系统间进行持续跳跃式的转移, 这一观点认真思考起来, 除了有时当作一个方便的比喻外, 别的什么都不是. 因为要对每一个系统总给予一个精确的能量值, 是站不住脚的. 这在第二章开头就曾对此提出异议, 不过, 作为习惯的方便的捷径, 全书仍然采用了这个观点. 在第二版所增加的附录中有普遍的证明, 它指出根据很简单的假设所建立的一贯步骤, 将始终给出相同的结果. 热力学函数依赖于量子力学的能级方案, 而不依赖于这些能级是唯一容许态的没有根据的臆断.

除了增加一篇附录外, 第二版是一个重印本.

E. 薛定谔

1952 年 6 月

初版序

这些讲稿曾由都柏林高级研究院用胶版印刷形式印成小册子出版过. 这一版曾略加修订, 希望它能适应更广大范围的读者.

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任；构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人进行严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话 （010）58581897　58582371　58581879

反盗版举报传真 （010）82086060

反盗版举报邮箱 dd@hep.com.cn

通信地址 北京市西城区德外大街4号　高等教育出版社法务部

邮政编码 100120

目　录

第一章　绪论 **1**

第二章　最概然分布法 **7**

第三章　能斯特定理的讨论 **21**

第四章　关于第二章的例子 **27**

(1) 自由质点 (单原子理想气体) 28

(2) 普朗克振子 30

(3) 费米振子 30

第五章　涨落 **33**

第六章　平均值法 **41**

第七章　n 质点问题 **61**

第八章　公式的计值. 极限情况 75

熵常量 80

经典理论的失败. 吉布斯佯谬 83

离题话: 物质湮没? 87

离题话: 论不确定关系 89

气体简并性本题 92

弱简并性. 93

中等简并性 95

强简并性. 95

(a) 费米–狄拉克情况下的强简并性 96

(b) 玻色–爱因斯坦情况下的强简并性. 103

第九章　辐射问题 109

附录　量子力学振幅的正则分布 119

译者后记 127

第一章

绪　论

这本书的目的是简略地发展一种简单而统一的标准方法，应用这种方法，无须乎改变它的基本看法，就可以讨论现有的一切情况（经典的、量子的、玻色－爱因斯坦的、费米－狄拉克的、等等），以及将来可能出现的新问题. 我们把主要的注意力放在普遍步骤上，而各个例子只是用作说明. 这本书不是作为初学者用的统计热力学的入门书，而宁可说是一本“复习书”. 因此对于那些在多数课本中常见的课题，讨论得非常精简；另一方面，对于那些除开大本的专著（如福勒的《统计力学》和托尔曼的《统计力学原理》）外，为一般书中所忽略的极关重要之点，则用较长篇幅来讨论.

实质上说来, 统计热力学中只有一个问题, 即确定给定能量 E 如何分布在 N 个全同系统上. 或许更恰切地说, 即由 N 个全同系统组成的一个系集, 在给定了系集能量是一个常量 E 后, 确定这 N 个全同系统的系集如何分布在这系集所可能处在的种种可能态上. 这里的观念是系统之间有微弱的相互作用, 并且微弱得使相互作用能可以忽略, 因而可以谈到每一个系统的 "私有" 能量, 并且这 N 个系统的 "私有" 能量之和就等于系集的能量 E. 所以, 能量的卓越作用在于它是一个运动常量 —— 一个永远存在并且一般地说是唯一的运动常量. 推广到除能量外尚有其他运动常量 (动量, 角动量[1]) 的情况是明显的; 有人曾经偶尔这样设想过, 但是地球上的热力学与天体物理的热力学不同, 这种设想至今未有任何重要意义.

"确定分布" 在原则上是意味着了解任一可能的能量分布 (或系集的态), 以适合问题目的的方法把系集的态分类, 并且数出各类中的态数; 以便能够判断系集中出现某些特征的概率. 在这方面能够出现的问题是各种各样的, 因而在某一专门问题中实际需要的分类方法也会是各种各样的, 特别是在牵涉到分类的精细度方面. 在标度的一端, 一般的问题是找出那些几乎为系集的所有可能态所共有的各特性, 因而使我们能够有把握地断言, 这些特性是 "几乎总会" 获得的. 在这种情况下, 我们几乎只有一类 —— 实际上有两类, 但是第二类中的态数可以忽略不计. 在标度的另一端, 一个详细的问题是:

1) 角动量, 又称动量矩, 原文为后者. —— 译者注

一个系统处于其某一特殊态中的这 “类” 的体积 (= 系集的态数). 麦克斯韦速度分布律是一个熟知的例子.

这是个数学问题——数学问题总是相同的; 不久我们将给出它的普遍解答, 从这个普遍解可以得出, 每一个特殊类型的系统所需要的每一特殊分类, 都是它的一个特例.

但是, 关于这个数学结果的物理应用有两种不同的看法. 为了明显的理由, 以后我们将断然地赞同其中一种看法; 在目前我们必须对这两种看法都加以说明.

早先而且比较质朴的观点是把这个数学结果应用于 N 个实际存在的物理系统, 这些系统处于实际的物理相互作用之中, 例如, 气体分子、电子、普朗克振子或者一个黑体辐射 “空腔” (源自德文 “Hohlraum”) 的自由度 (“以太振子”). N 个这种系统一起代表所讨论的实际物理系统. 这种原始观点是与麦克斯韦、玻尔兹曼和其他等人的名字连在一起的.

但是这种观点只适用于很有限的一类物理系统——事实上只适用于气体. 它并不适用于不含大量具有 “私有” 能量的全同组元所组成的系统. 例如, 在一个固体中, 邻近原子间的相互作用很强, 我们不能想象地把固体的总能量分成它的组成原子的私有能量. 甚至一个 “空腔” (认为是激发电磁场事件的场所的 “以太块”) 也只能分解成许多个 (无穷多个) 不同类型的振子, 因此至少必须讨论由不同组元所构成的无穷多个不同系集的一个系集.

由于这个缘故, 曾经发展了第二种观点 (或者更确切地说, 是同一数学结果的不同应用), 这就是吉布斯首先引用的观点.

这观点本身特别完美, 可以十分普遍地应用于所有各物理系统, 并且还具有即将提及的一些优点. 这时 N 个全同系统是我们实际讨论的那个系统, 亦即实际安置在实验桌上的那个宏观事物的想象复制品. 现在把给定数量的能量 E 分布于这 N 个想象的复制品, 又究竟有什么物理意义呢? 依我看来, 这意义是: 你当然可以想象你确实有系统的 N 个复制品, 它们实在处于 "微弱相互作用" 之中, 但是与外界是隔离着的. 当你专门注意其中一个系统时, 你就会觉得它处于由其余 $N-1$ 个系统所构成的一种特殊类型的 "热源" 中了.

现在, 一方面我们有这样的经验: 放在热源中的一个物理系统, 不管用来维持它在恒定温度的热源的本性如何, 只要热源对系统是不起化学作用的, 亦即系统与热源之间除能量交换外再没有其他作用, 则系统在热力学平衡时的行为总是一样的. 另一方面, 统计计算并不涉及相互作用的机理, 只假定这些相互作用是 "纯力学的", 它不会影响到各单个系统的本性 (例如, 它永远不会把它们击成碎片), 而仅把能量从一个系统转移到另一个系统.

以上的这些考虑提示我们, 我们可以把 N 个全同系统的任一个系统的行为认为是描述实际存在的那个系统处于某给定温度的热源中时的行为. 又因为这 N 个系统是全同的, 而且处于相同条件之下, 因此根据 N 个系统的同时统计行为, 我们显然可以判断, 当我们的系统放在给定温度的热源中时该系统处在它的某个态内的概率. 这样, 关于这系统处在热源中的所有问题都可以解决.

我们原则上将采用这一种观点——不过所有往后的讨论, 在适当注意之下, 也可以应用到另一种观点. 这一种观点的优点不仅在于它的普遍适用性, 还在于以下两点:

(1) 我们可以使 N 变得任意的大. 实际上, 倘有疑难情况, 我们总是指 $\lim N = \infty$ (无限大的热源). 所以, 譬如说, 对于 $N!$ 或者与 N 成正比的 (因此随 N 而趋于无限大的) "占有数" 的阶乘, 应用斯特林公式是永远不成问题的.

(2) 关于系集中组元的个性, 总是不会发生问题的——如按照 "新统计法", 对于粒子系统是会有问题的. 我们的系统是宏观系统, 原则上我们能够编号. 因此, 系集的两个态, 由于 6 号系统与 13 号系统互换, 自然就应算做不同的状态, 而当 6 号系统内两相同原子互换时, 这便不正确了; 但是后者仅是正确计算单个系统的状态的问题, 仅是正确描述它的量子力学本性的问题.

第二章

最概然分布法

我们考虑由 N 个全同系统组成的一个系集. 对于系集中任何一个系统的本性, 我们以列举它的可能态来描述, 这些态我们用 $1,2,3,4,\cdots,l,\cdots$, 来标记. 原则上, 我们所指的总是量子力学系统, 因此系统的这些可能态是用可对易变量的一个完全集合的本征值来描述的. 处于这些态中的能量本征值记为 $\varepsilon_1,\varepsilon_2,\varepsilon_3,\cdots,\varepsilon_l,\cdots$, 次序是使 $\varepsilon_{l+1}\geqslant\varepsilon_l$. 在必要时, 这方案也能应用到 "经典系统", 那时系统的这些态应该用相空间 (p_k,q_k) 中具有同等体积的相格来描述, 并且不管这些相格在一切方向均为无限小与否, 总是要求在一个相格内能量没有显著改变. 比这种表因应用更为重要的应用如下:

我们将始终认为系集的态是用下述标记来确定的, 即第 1 个系统处在 l_1 态, 第 2 个处在 l_2 态, $\cdots$, 第 N 个处在 l_N 态. 今后我们将沿用这种办法, 虽然这看法是完全错误的. 因为一个量子力学系统不是处于这个或者那个一经选定的不可对易变量的一个完全集合来描述的态中. 采用这种观点是沿着严格的 "经典" 途径思考的. 用已选定的态的集合, 个别系统至多能确定到具有一定的概率幅, 因而考察时发现它具有一定的概率处于态 1 或态 2 或态 3, 等等. 我说: 至多是一个概率幅! 甚至对单个系统作这样的确定也是多余的. 事实上, 认为单个系统处于一个 "纯态" 的看法, 是毫无明晰论据的.

若要深入这种论据, 这会使我们远离主题, 而引到很严格的量子力学讨论上去. 诺伊曼、维格纳等人曾经这样做过, 但是结果与由较简单的而且较质朴的观点所获得的结果并没有多大差别. 对于后一种观点, 我们在上面曾经列其大要, 并且现在采用它.

因此, 系集的某类态表述如下: N 个系统中的 $a_1, a_2, a_3, \cdots, a_l, \cdots$ 个系统分别处于态 $1, 2, 3, \cdots, l, \cdots$, 因而该系集的所有态便分划为互不重叠的类, 这些类由数 a_l 的各不同集合来描述:

$$\begin{array}{lccccccc} \text{状态号} & 1 & 2 & 3 & \cdots & l & \cdots, \\ \text{能量值} & \varepsilon_1 & \varepsilon_2 & \varepsilon_3 & \cdots & \varepsilon_l & \cdots, \\ \text{占有数} & a_1 & a_2 & a_3 & \cdots & a_l & \cdots. \end{array} \tag{2.1}$$

属于这一类态的各种可能的单态数显然是

$$P=\frac{N!}{a_1!a_2!a_3!\cdots a_l!\cdots}. \tag{2.2}$$

当然, 数 a_l 的集合必须遵守下列条件:

$$\sum_l a_l=N,\quad \sum_l \varepsilon_l a_l=E. \tag{2.3}$$

我们的计数工作实质上由 (2.2) 和 (2.3) 的表达式完成了. 但是在这种形式下, 结果是完全不能考察的.

本法认可, 由于数目 N 非常大, 分布的总数 (即所有 P 的和) 几乎等于那些项 P 的和, 这些项的各数集 a_l [当然, 都要遵守 (2.3) 式] 与给出 P 为极大值的数集没有多大差别. 换句话说, 如果我们认为该占有数集总是可获得的, 我们也只忽略了所有可能分布中一个极小的部分——而这一部分分布的“毕竟实现, 机会是非常小的”.

这个假设在 $N\to\infty$ 的极限情况下是严格正确的 (这样, 在应用到“假想的”或“虚拟的”系集时, 那里毋庸置疑, 我们总是指这种极限情况, 这在物理上相当于一个“无限大的热源”; 于此又看到吉布斯观点的巨大优越性). 我们在这里不加证明地采用这假设, 它的证明我们在以后用另一种方法——达尔文–福勒的“平均值法”给出.

当 N 很大但是有限时, 这个假设只是近似成立. 事实上, 应用到玻尔兹曼情况时, 占有数与“最大值数集”有偏差的一些分布是不能完全忽略的. 这种偏差给出在恒定能量 E 下, 即完全热隔离时关于玻尔兹曼系统的热力学涨落的知识.

但是, 在这里我们不去研究这个偏差, 部分原因是由于玻尔兹曼观点本身具有十分有限的适用范围, 同时还由于以下理由: 因为完全热隔离的条件事实上不能实现, 在此不能实现的条件下获得的关于热力学涨落的结果, 只能部分地应用于实际, 这就是说, 只当它们可证明或者可相信和 "在热源条件下" 相同时, 才可以应用. 对于在恒温热源中的系统, 它的涨落很容易用吉布斯观点直接获得. 所以, 按这个比较复杂的方法去寻求实际上只能应用于一个理想的、不能实现的情况的知识, 是没有必要的.

现在, 回到 (2.2) 式和 (2.3) 式, 我们选 P 的对数[1] 作为欲确定其最大值的函数, 求极值时按通常方法考虑到附加条件, 采用拉格朗日待定乘子 λ 和 μ[2], 也即是我们来求出函数

$$\ln P - \lambda \sum_l a_l - \mu \sum_l \varepsilon_l a_l \tag{2.4}$$

的无条件最大值; 对于阶乘的对数, 我们应用斯特林近似公式

$$\ln(n!) = n(\ln n - 1). \tag{2.5}$$

当然, 我们把 a_l 看作是连续变量. 我们得到 (2.4) 式的变分为

$$-\sum_l (\ln a_l)\delta a_l - \lambda \sum_l \delta a_l - \mu \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = 0,$$

1) 国际推荐使用的符号: x 的自然对数是 $\ln x$ 或 $\log_e x$, 原文印成 $\log x$, 译本中一律改用 $\ln x$. ——译者注

2) 国内常用符号为 α 和 β. ——译者注

并且必须令每个 δa_l 的系数等于零, 于是 (对于各个 l)

$$\ln a_l + \lambda + \mu\varepsilon_l = 0,$$

或者

$$a_l = \mathrm{e}^{-\lambda-\mu\varepsilon_l},$$

其中拉格朗日乘子 λ 和 μ 由附加条件确定, 于是

$$\sum_l \mathrm{e}^{-\lambda-\mu\varepsilon_l} = N, \quad \sum_l \varepsilon_l \mathrm{e}^{-\lambda-\mu\varepsilon_l} = E.$$

把上面两个公式的两边相除, 就可以消去 λ, 但是也可以直接由第一个公式得到 $\mathrm{e}^{-\lambda}$. 把 $E/N = U$ 叫作一个系统的平均能量, 我们就可以把整个结果表达为

$$\left.\begin{aligned} \frac{E}{N} = U &= \frac{\sum \varepsilon_l \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l}}{\sum \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l}} = -\frac{\partial}{\partial\mu}\ln\sum \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l}, \\ a_l &= N\frac{\mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l}}{\sum \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l}} = -\frac{N}{\mu}\frac{\partial}{\partial\varepsilon_l}\ln\sum \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l}. \end{aligned}\right\} \tag{2.6}$$

第二行的方程表示我们的 N 个系统在其能级上的分布. 我们可以说, 这个结果以最概括的形式包含了全部热力学, 它的关键完全在这个基本分布上. 这个基本分布关系式本身是很明显的——指数函数 $\mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l}$ 表示占有数 a_l 是系统的总数目 N 的一个分数, 而分母中的和只是一个 "归一化因子". 然而 μ 当然应由第一行的方程来确定, 它是平均能量 U 和 "系统本性" (即各 ε_l) 的函数; 因而要想从这个方程普遍地解出 μ 来, 自然是不可能的. 事实上很显然, μ 和 U 之间的函数关系肯定不是普适的, 而是完全依赖于系统的本性.

但是很幸运的是, 我们无须对这个方程解出 μ 来, 就可以对这个关系作出一个很满意的普遍物理诠释, 因为我们发现 μ (它本来是作为数学辅助量——拉格朗日乘子而引进来的) 是比 U 更为基本的量; 这样, 物理学家宁愿在每一个特殊情况下给出 U 作为 μ 的函数, 而不把 μ 看成 U 的函数, 因为那样反而会很不自然.

为了简明地解释这一点, 我们现在确定地采用吉布斯观点, 即我们讨论一个虚拟的系综, 其单个组成即我们实际讨论的系统. 因为所有各单个成员都有相等的权利, 故当讨论物理诠释时, 就可以把 a_l 或者更确切地把 a_l/N 认为是大热源中的单个系统出现在态 ε_l 中的频数, 而 U 是在这种情况下的平均能量.

我们现在把 (2.6) 式的结果应用到三个不同的系统 (的系集), 即

$$\left.\begin{array}{lccc} \text{系统:} & A & B & A+B, \\ \text{能级:} & \alpha_k & \beta_m & \varepsilon_l=\alpha_k+\beta_m. \end{array}\right\} \tag{2.7}$$

在这里, 我们的意义是: 在第一和第二种情况下, 单个成员是迄今所曾考虑过的任两个普遍的不同系统, 而在第三种情况下, 单个成员是一个系统 A 和一个系统 B 的疏松能量耦合, 因而在第三种情况中的普遍能级 ε_l 是任何的 α_k 和任何的 β_m 的和 [指数 l 实际代表一对指数 (k,m)]. 略加考虑就可明白, 在第三种情况中, 配分函数可分解成两个和的乘积, 即

$$\sum_l \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l}=\sum_k\sum_m \mathrm{e}^{-\mu(\alpha_k+\beta_m)}=\sum_k \mathrm{e}^{-\mu\alpha_k}\sum_m \mathrm{e}^{-\mu\beta_m}. \tag{2.8}$$

所以由 (2.6) 式——总是指这第三种情况——可以得到总占有数 a_l (我们可以等效地标记为 $a_{(k,m)}$):

$$a_l \equiv a_{(k,m)} = N\frac{\mathrm{e}^{-\mu(\alpha_k+\beta_m)}}{\sum\limits_k \mathrm{e}^{-\mu\alpha_k}\sum\limits_m \mathrm{e}^{-\mu\beta_m}}. \tag{2.9}$$

我们继续讨论第三种情况, 并问当 A 处于某特殊能级 α_k 时系统 "$A+B$" 的数目是多少? 显然, 这在 (2.9) 式中对所有 m 求和就可以求得. 结果, 在分子和分母中消去 $\sum\limits_m \mathrm{e}^{-\mu\beta_m}$ 后, 我们得到

$$\sum_m a_{(k,m)} = N\frac{\mathrm{e}^{-\mu\alpha_k}}{\sum\limits_k \mathrm{e}^{-\mu\alpha_k}}.$$

于是我们看出, 在第三种情况中, 系统 A (包含其能量平均值的**内部自相改变**) 的整个统计分布, 与 (第一种情况) 系集 A 的完全相同, 只要我们安排 (适当选择 A 情况的 E/N) 得使该两种情况下的 μ 值相同.

因为同样的考虑也适用于系统 B, 故若系统 A 和系统 B 疏松耦合, 并放在一个热源中, 则根据我们的诠释, 它们的行为与各自单独在一个热源中时完全一样, 只要选择三个热源的 μ 值在三种情况下都相同. 换句话说, 若系如此, 则能量接触不多, 并且平均说来, 没有相互影响或能量交换.

相同的 μ 值除了意味着相同的温度而外, 不可能有别的解释. 因为我们可以永远选定一个标准系统 A ("温度计"), 并令它与其他任一系统 B 接触, 则 μ 必须是温度 T 的一个普适函数.

当我们进一步明显地来确定 μ 是温度的什么样的函数时, 这个结论将会更令人信服.

为了这个目的, 应注意上述考虑的一个明显的但是很重要的附带结果. 我们看到在 "$A+B$" 的情况下有

$$\sum_l \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l} = \sum_k \mathrm{e}^{-\mu\alpha_k} \sum_m \mathrm{e}^{-\mu\beta_m}.$$

因此 μ 的函数 (往后将知道这个函数很重要)

$$\ln \sum_l \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l}, \tag{2.10}$$

对于疏松能量耦合的两个系统是加性的 (关于这个函数的有用性, 我们从 (2.6) 式的最后一项可以很清楚地看出). 这就是我在上面所指出的明显的但是至关重要的表述.

那么, μ 和 T 之间的函数关系是什么形式呢? 从大量的关于温度的单调函数 $f(T)$ 中, 要指出 "真实的" 热力学温度 T, 只有一个众知的判据: $1/T$ 是在热力学平衡下供给系统微热量 Q[1)] 的一个普适积分因子 —— 普适的意义就是说对于任何系统都适用. 再没有别的 T 的函数具有这个性质 —— 这是 (开尔文) 热力学温度 T 的定义.

为了利用这个定义来确定热力学温度 T, 我们所采用的模型尚嫌不够. 因为, 当每一个系统的 "本性" (例如它的能级 ε_l) 一经确定以后, 系统的一切性质只依赖于一个参量: μ 或

1) 微热量 Q 不是恰当微分, 所以译本中不按原版写成 $\mathrm{d}Q$. —— 译者注

者 U 或者 T. 对于只有一个变量的情况, 积分因子失去了意义, 因为对于 $\mathrm{d}x$ 来说, 任何一个 $\varphi(x)\mathrm{d}x$ 都是 "一个恰当微分". 所以, 为了确定 T, 我们必须引进关于其他参量的概念, 或者同样, 引进系统所做机械功的概念.

为简短起见, 我们令[1)]

$$\ln\sum_l \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l} = F, \tag{2.11}$$

它被认为是 μ 和所有 ε_l 的一个函数; 并且让我们应用 (2.6) 式的结果写出一个数学关系

$$\begin{aligned}\mathrm{d}F &= \frac{\partial F}{\partial \mu}\mathrm{d}\mu + \sum_l \frac{\partial F}{\partial \varepsilon_l}\mathrm{d}\varepsilon_l \\ &= -U\mathrm{d}\mu - \frac{\mu}{N}\sum_l a_l \mathrm{d}\varepsilon_l,\end{aligned} \tag{2.12}$$

这个数学关系无疑是正确的, 关于它的物理应用即刻可以看到, 于是

$$\mathrm{d}(F + U\mu) = \mu\left(\mathrm{d}U - \frac{1}{N}\sum_l a_l \mathrm{d}\varepsilon_l\right). \tag{2.13}$$

我们把这个结果应用到下述物理过程, 它是我们的 N 个全同系统组成的系集所经历的过程.

我们假设系集中的每一个系统都具有完全相同的附属 "机构", 例如螺旋、活塞等, 并假设我们能够控制这些机构, 因而

1) 请不要把这里引进的符号 F 误认为是自由能, 后者是前一量乘以 $(-kT)$. —— 译者注

能够改变系统的 “本性” (即系统的能级 ε_l). 当然, 这样做的时候, 所有系统的各 ε_l 都应变更得相同, 以保持 N 个全同系统这个基本条件, 因为我们的一切论断都是以这个条件为基础的. 此外, 把我们的系集与一个 (同一温度的) 大热源接触, 使整个的温度有一个很微小的改变, 然后再把系集与热源隔离, 以获得一个直接的 “温度改变”.

当我们把 (2.13) 式应用于这一过程时, $a_l\mathrm{d}\varepsilon_l$ 项代表我们对 a_l 系统的附属活塞等所做的功, 为的是把这些系统的能量从能级 ε_l “提高” 到能级 $\varepsilon_l+\mathrm{d}\varepsilon_l$; 于是, $\sum a_l\mathrm{d}\varepsilon_l$ 是以这样的方式对系集所做的功, $-\sum a_l\mathrm{d}\varepsilon_l$ 则是系集对外界所做的功, 而 $-\dfrac{1}{N}\sum a_l\mathrm{d}\varepsilon_l$ 则是系统对外界所做的平均功. 因为 $\mathrm{d}U$ 是系统的平均能量的增量, 所以 (2.13) 式右方圆括弧中的量必定是供给系统的平均热量 Q. 由此可见, μ 是一个积分因子. 单单这一点实际已经足以说明 μ 必定基本上是 $1/T$, 因为再没有别的关于 T 的函数, 对于各个系统都具有这个性质. 因此 $F+U\mu$ 必然基本上是熵.

为了给出一个更直接的证明, 令[1)]

$$F+U\mu=G. \tag{2.14}$$

于是根据一个普遍的数学定理, 两个积分因子 $1/T$ 和 μ 的比

1) 请不要把这里引进的符号 G 误认为是自由焓, 实际上它与熵 S 有下列关系: $S=kG$. ——译者注

值应该是 G 的一个函数, 譬如说,

$$\frac{1}{T\mu} = \phi(G). \tag{2.15}$$

因此, 从 (2.13) 式, 我们有

$$\phi(G)\mathrm{d}G = \frac{Q}{T} = \mathrm{d}S, \tag{2.16}$$

其中 S 是熵. 把这个结果积分后, 得到 G 是 S 的某个函数, 譬如说,

$$G = \chi(S). \tag{2.17}$$

现在从 (2.14)、(2.11) 和 (2.6) 式, 我们有

$$G = \ln \sum_l \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l} - \mu \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_l \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l},$$

当两个系统并合时, 这个函数 G 具有相加性 (因为 $\ln \sum_l \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l}$ 是具有相加性的). 对于系统 A 的情况, 把 χ 函数叫作 χ_A, 对于系统 B 叫作 χ_B, 而对于并合系统 "$A+B$" 叫作 χ_{AB}, 并且把这三种情况的熵相应地叫作 S_A、S_B 和 S_{AB}, 于是我们有

$$\chi_A(S_A) + \chi_B(S_B) = \chi_{AB}(S_{AB}).$$

另一方面, 熵也是具有加性的一个函数, 或者无论如何,

$$S_{AB} = S_A + S_B + C,$$

其中 C 是与 S_A 和 S_B 无关的量. 因此

$$\chi_A(S_A) + \chi_B(S_B) = \chi_{AB}(S_A + S_B + C).$$

如果我们对这个方程求微商, 首先对 S_A 求微商, 再对 S_B 求微商, 并比较两次求得的结果, 我们得到

$$\chi'_A(S_A) = \chi'_B(S_B) = \text{普适常量} = \frac{1}{k} \quad (\text{譬如说}).$$

于是, 由 (2.17)、(2.16) 和 (2.15) 式, 我们得到

$$\mu = \frac{1}{kT}, \tag{2.18}$$

和

$$S = kG + \text{常量} = k \ln \sum_l \mathrm{e}^{-\varepsilon_l/kT} + \frac{U}{T} + \text{常量}, \tag{2.19}$$

其中的常量项, 无论如何是与 T 无关的, 也与各 ε_l 所依赖的 "参量" (如体积等) 无关的.

我们先撇开这 "常量项" 不管, 对于这样做的物理意义, 留待以后 (第三章) 再进行分析. 因此我们有

$$k \ln \sum_l \mathrm{e}^{-\varepsilon_l/kT} = S - \frac{U}{T} = \Psi. \tag{2.20}$$

于是, 我们获得了一个普遍的、从系统的力学性质推出其热力学性质的法则, 它可以应用到所有情况 (包括所谓 "新" 统计法在内).

引进 "配分函数" (也叫作 "状态和"; 德文是 Zustandssumme)

$$Z = \sum_l \mathrm{e}^{-\varepsilon_l/kT}. \tag{2.21}$$

因此 $k\ln Z$ (其中 k 是玻尔兹曼常量) 是自由能的负值除以 T (依照普朗克的符号, 我们用 Ψ 来表示这个函数). 根据对于 (2.13) 式所作的解释易知, 我们这里的 $k\ln Z$, 从各个方面看来, 都是热力学函数 Ψ, 即不仅对于温度的改变方面来看是如此, 而且对于 ε_l 等所依赖的 "参量" (例如体积 V) 的改变方面来看也是如此. 于是, 使系统的 "这些参量趋于增加" 的平均力 (例如, 在参量是体积的情况下, 就是压强 p), 就由热力学的熟知公式给出, 最简单的公式是

$$p = T\frac{\partial \Psi}{\partial V} = kT\frac{\partial}{\partial V}\ln\sum_l \mathrm{e}^{-\varepsilon_l/kT}, \tag{2.22}$$

而 (2.6) 式的第一个方程

$$U = -\frac{\partial}{\partial \mu}\ln\sum_l \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l} = T^2\frac{\partial \Psi}{\partial T} \tag{2.23}$$

是普通热力学的一个同样熟知的公式 (在所有这些情况下, 我们把 Ψ 认为是 T 和 V 这类参量 (ε_l 可以与之有关) 的函数; 从宏观上来说, 这些参量必须满足这样的要求, 当这些参量维持为恒定值时, 系统不做机械功[1]). 于是, 我们的统计论述从原则上得出 Ψ 为 T 和 V 这类参量的函数, 遂给出全部热力学行为的知识 [众所周知, 要想从某一个热力学函数得到关于热力学性质的全部知识, 只当该热力学函数为某些变量

1) 对这里的论述可能提出反对意见, 即从实验上要维持 V 这类参量恒定, 恰如要实现完全热隔离一样是不实际的. 在统计论述中, 引进如 p 这样的参量以代替 V 等是完全可能的, 甚或更好, 但是要复杂得多.

的函数[1)] 才行. 例如, $\Psi(T,p,\cdots)$ 或 $S(T,V,\cdots)$ 不行, 但是 $S(U,V,\cdots)$ 则可].

1) 即所谓热力学特性函数. —— 校者注

第三章

能斯特定理的讨论

在这一章中, 我们转到下列问题, 即在 (2.19) 式中令 "常量项" 为零有什么物理意义. 从形式上说来, 这意味着在所有各种情况下采用了一个确定的熵零点, 因为根据初等热力学 (目前暂时不考虑能斯特定理), 熵是仅由下式确定:

$$\mathrm{d}S = \frac{Q}{T},$$

因此只有一个相加常量未确定. 又这样采用的熵零点是很简单和很普遍的. 事实上, 如果我们把熵更明显地写出来:

$$S = k \ln \sum_l \mathrm{e}^{-\varepsilon_l/kT} + \frac{1}{T} \frac{\sum_l \varepsilon_l \mathrm{e}^{-\varepsilon_l/kT}}{\sum_l \mathrm{e}^{-\varepsilon_l/kT}},$$

我们就可以注视到 $T=0$ 时熵 S 的行为. 为普遍起见, 假定最初的 n 个能级是相等的 (即 $\varepsilon_1=\varepsilon_2=\cdots=\varepsilon_n$), 其次的 m 个能级是相等的 (即 $\varepsilon_{n+1}=\varepsilon_{n+2}=\cdots=\varepsilon_{n+m}$), 则求极限时[1], 我们的确可以求和到 $(n+m)$ 项为止, 而得到

$$S=k\ln(n\mathrm{e}^{-\varepsilon_1/kT}+m\mathrm{e}^{-\varepsilon_{n+1}/kT})+$$
$$+\frac{1}{T}\frac{n\varepsilon_1\mathrm{e}^{-\varepsilon_1/kT}+m\varepsilon_{n+1}\mathrm{e}^{-\varepsilon_{n+1}/kT}}{n\mathrm{e}^{-\varepsilon_1/kT}+m\mathrm{e}^{-\varepsilon_{n+1}/kT}}.$$

考虑到在极限附近第二个指数项比第一个指数项小得多, 我们容易得到

$$S=k\ln n-\frac{\varepsilon_1}{T}+\frac{km}{n}\mathrm{e}^{-(\varepsilon_{n+1}-\varepsilon_1)/kT}+$$
$$+\frac{\varepsilon_1}{T}+\frac{1}{T}\frac{m}{n}(\varepsilon_{n+1}-\varepsilon_1)\mathrm{e}^{-(\varepsilon_{n+1}-\varepsilon_1)/kT},$$

于是

$$\lim_{T=0}S=k\ln n.$$

除非 n 非常大, 这个极限值实际上是零. 举一个例子: 如果系统是一 mol 气体 (譬如说, L 个分子), 并且 n 仅仅是 L 的数量级, 那么 $k\ln L$ 实际上会等于零, 因为在这种情况下有关的数量级是 $kL(=R=$ 气体常量), 而与 kL 相比较, $k\ln L$ 化为零. 但是, 如果我们假定气体的每一个分子可以有两个不同的 "最低态", 它们具有完全相同的能量, 则有 $n=2^L$, 而 $S(0)=kL\ln 2=R\ln 2$, 这就不能不计了. 近代气体理论认为这样的情况不存在.

1) 意指取 $T\to 0$ 的极限. ——校者注

大家知道, 对所有各系统在 $T=0$ 时采用 $S=0$, 这一论述就是著名的能斯特定理, 有时叫作第三定律的一种惯例和最方便的表述. 那么, 通过建立公式 (2.19) 及这一章的上述讨论, 我们是否已经给出热定理的量子统计基础了呢? 初看起来似乎没有, 因为我们令常量项等于零是一个完全任意的步骤.

但是, 我们已经给出这基础了. 因为实际上——并且与通常所持看法相反——常量项的数值是无关重要的, 甚至是没有意义的. 重要的事实只在于它是一个常量, 换句话说, 当 $T=0$ 时不变为零的那部分熵与 "参量" 无关. 这一事实把热定理和统计法联系起来了 (关于这一点我们将立即进行解释), 在各个特殊情况下是如此, 因而一般地也是如此, 只要我们始终在最广泛的意义下运用 "改变参量" 的概念.

证明的数学部分是十分简单的: 因为该 "常量项" 与参量无关, 当同一个系统冷却至零度时, 不管系统的参量数值如何, 都趋于相同的熵值. 换句话说, 参量值不相同的同一个系统的两个热力学态, 其熵的差在 $T=0$ 时趋于零.

固然, 这熵差在 $T=0$ 时变为零是能斯特定理的全部经验内容. 但是, 在这个定理的真正重要的应用中, 两个 "热力学态" 是十分不同的, 因而需要费一些思考才知道它们可以包含在我们的概念中, 即具有不同参量值的同一系统.

一个典型的例子是 L 个铁原子[1)] 和 L 个硫原子的系统. 系统的两个热力学态, 其中一个态是它们形成一个紧密的物体, 一 mol 分子的 FeS; 另一个态是一 mol 原子的 Fe 和一 mol 原子的 S 用膜片隔开, 使它们决不能结合起来; 于是化学化合物的各较低能级不能达到.

在所有这样的情况中, 唯一的问题是相信可以经微小的可逆步骤从一个态转变到另一态, 使系统在转变过程中从不离开热力学平衡态, 因为所有我们的考虑都是应用到平衡态的. 这时过程的所有微小缓慢的步骤可以认为是某些参量的微小缓慢的改变, 以改变各 ε_l 的数值. 这样, 在所有这些过程中, "常量项" 将不改变, 而前面的表述适用.

例如, 在所举的例子中, 如果把一 mol 分子的 FeS 慢慢地加热直到它蒸发; 然后继续加热使它完全分解; 再利用一片半透膜把气体分离; 最后再降低温度分别使它们凝结 (自然在它们中间用一片不透膜), 并冷却到零度. 经多次重复这样的考虑后, 我们不用详细思考就会简单地认为它们是 "可以设想的", 而前面的表述适用.

---

1) L 我们指的是 "洛施密特数", 通常叫作阿伏伽德罗数, 是一 mol 分子中的分子数*. 我们把它叫作 L, 因为 N 已经用过了.

* 根据国际规定, 上述两 "数" 均应改为 "常量", 而且两者是有区别的. 阿伏伽德罗常量是一 mol 物质中所含基元实体 (如分子、原子等的) 数, 推荐符号为 N_A 或 L; 而洛施密特常量是理想气体在标准状态 ($T = 273.15$ K, $p = 100$ kPa) 下的密度, 推荐符号为 n_0. ——译者注

在上述事实经过深思熟虑之后, 总结这些结果的最简单方法, 当然是决定在一切情况下都令 “常量项” 为零. 这可能是避免混乱的唯一方法 —— 看不出有别的可能性. 但是, 把这个 “令其等于零” 认为是重大的事情, 就肯定地容易产生混乱, 并且转移对事情本质的注意.

第四章

关于第二章的例子

首先提出一个简单但是有用的评注. 我们曾经指出过, 如果所讨论的系统是由两个或更多个疏松能量耦合的系统所组成, 因而总系统的能级 ε_l 是第一个系统的任一能级 (α_k) 和第二个系统的任一能级 (β_m) 之和, 等等, 那么

$$Z = \sum_l \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l}$$

是 "乘性" 函数, 而

$$\Psi = k \ln Z = k \ln \sum_l \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l},$$

和所有其他各热力学函数都是严格加性的.

一个数学上平庸但物理上重要的评注是, 即使系统本身并非真正是由两个或更多个系统并列而成, 但如果系统的所有能级 ε_l 是两个或更多个不同类型能级在一切组合下的和, 那么也会获得同样的 "乘性" 或 "加性" 结构.

例如, 如果系统是一个气体分子, 它的能量是它的平动能、转动能与振动能之和, 则所有热力学函数都是由一部分平动贡献、一部分转动贡献和一部分振动贡献相加而成的——数学情况犹如这三类能量分属于并列着的三个独立系统.

同样, 在讨论一种理想气体 (疏松能量耦合的 L 个分子) 时, 可以先讨论处于相同条件下的一个分子, 然后用 L 乘各热力学函数. 自然, 这不过是原先两个或更多个疏松能量耦合系统的 "加性" 概念的一个应用罢了.

这些评注除在下列简单例子中利用外, 还有更广泛得多的用途.

(1) 自由质点 (单原子理想气体)

我们在这里用旧式的传统方法 "经典地" 来论述质点. 我们取相空间即

$$x, \quad y, \quad z, \quad p_x, \quad p_y, \quad p_z$$

的六维空间的相格作为能级, 而不去顾虑可能的量子化. 于是能量是

$$\frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2),$$

其中 m 是质量; 而 Z 是

$$\mathrm{e}^{-\frac{\mu}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z$$

对整个相空间的积分 (在这里它代替配分函数, 又称状态和, 式中 μ 是 $1/kT$ 的缩写). 对前三个变量的积分是体积 V, 对于其余变量的积分限是从 $-\infty$ 积至 $+\infty$. 于是

$$Z = V\iiint_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\frac{\mu}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z;$$

利用一个明显的变量变换, 得

$$Z = V\left(\frac{2m}{\mu}\right)^{3/2}\iiint_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\mathrm{d}\xi\mathrm{d}\eta\mathrm{d}\zeta.$$

积分部分是一个常数, 我们对它不感兴趣, 因为目前我们感兴趣的只是 Z 的对数的微商. 于是

$$\Psi = k\ln Z = k\ln V + \frac{3}{2}k\ln T + \text{常量}.$$

这是对于一个原子的. 对于 L 个原子, 有

$$\Psi = R\ln V + \frac{3}{2}R\ln T + \text{常量},$$

其中 $R = kL$. 利用 (2.23) 式和 (2.22) 式, 我们由此导出

$$U = T^2\frac{\partial\Psi}{\partial T} = \frac{3}{2}RT, \quad p = T\frac{R}{V},$$

这是两个众知的公式. 这种方法现今认为是错误的. 近代的论述将在以后讨论, 它需要用到下一章发展的数学方法.

(2) 普朗克振子

对于普朗克振子的能级是

$$\varepsilon_l = \left(l + \frac{1}{2}\right) h\nu, \quad (l = 0, 1, 2, 3, \cdots).$$

所以

$$Z = \sum_{l=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\mu h\nu (l+\frac{1}{2})} \left(\text{令 } \mu h\nu = \frac{h\nu}{kT} = x\right)$$
$$= \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}x} \sum_{l=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-lx} = \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}x} \frac{1}{1 - \mathrm{e}^{-x}} = \frac{1}{2 \sinh \frac{1}{2} x}.$$

所以

$$\Psi = k \ln Z = -k \ln \sinh \frac{1}{2} x - k \ln 2,$$

$$U = T^2 \frac{\partial \Psi}{\partial T} = -kT^2 \frac{\cosh \frac{1}{2} x}{\sinh \frac{1}{2} x} \cdot \frac{1}{2} \cdot \left(-\frac{h\nu}{kT^2}\right)$$
$$= \frac{h\nu}{2} \frac{\mathrm{e}^{\frac{1}{2}x} + \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}x}}{\mathrm{e}^{\frac{1}{2}x} - \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}x}} = \frac{h\nu}{2} \frac{\mathrm{e}^{x} + 1}{\mathrm{e}^{x} - 1}$$
$$= \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{\mathrm{e}^{h\nu/kT} - 1},$$

这是众知的表达式, 其中 "零点能" $\frac{1}{2} h\nu$ 通常都被删去.

(3) 费米振子

这是一个特别简单的系统 (我们以后会看到, 这是为表述 "费米统计法" 而提出来的). 这种振子只能具有两个能级: 0

或 ε. 所以我们有

$$\begin{aligned} Z &= 1 + \mathrm{e}^{-\varepsilon/kT}, \\ \Psi &= k \ln(1 + \mathrm{e}^{-\varepsilon/kT}), \\ U &= T^2 \frac{\partial \Psi}{\partial T} = kT^2 \frac{\mathrm{e}^{-\varepsilon/kT}}{1 + \mathrm{e}^{-\varepsilon/kT}} \cdot \frac{\varepsilon}{kT^2} \\ &= \frac{\varepsilon}{\mathrm{e}^{\varepsilon/kT} + 1}. \end{aligned}$$

把这公式与上节最后一个方程右边的有关的第二项 (取 $\varepsilon = h\nu$) 比较一下, 可以发现只有一个符号的显著差别, 那就是分母中的 ± 1. 我们在以后会看到这构成 "玻色–爱因斯坦统计法" 与 "费米–狄拉克统计法" 之间的基本差别.

对于由 L 个普朗克振子或 L 个费米振子组成的一个系统, 它的各热力学函数自然只要乘以 L 就可以得到了.

第五章

涨　　落

在前面使用过的, 并且因其非常简便而称著的是 “最概然分布法”. 为使这方法完全令人满意, 还必须严格证明它的隐含的假定的正确性, 这就是至少在极限 $N \to \infty$ 的情况下 (当讨论虚拟的吉布斯系综时我们总是指这种情况), 与 “最概然分布” 的偏差可以严格地忽略.

在此值得提出一个很受推崇的证明, 虽然这个证明并不是完全没有缺点的. (一些很好的教科书把这个证明指为一个充分证明, 把它的缺点隐蔽得比我在这里提出的要更加好些.)

回到关于 (2.1)、(2.2) 和 (2.3) 式的讨论, 我们注意到, 在所有分布中任一个 a_m 的平均值是

$$\overline{a}_m = \frac{\sum a_m P}{\sum P}, \tag{5.1}$$

求和系对所有满足 (2.3) 式的各组 a_l 值来求的, 而分子中的 $a_m P$ 则指每一个 P 与占有数 a_m 在该 P 下所取的特殊值的乘积.

现在把 P 的定义形式地改变为

$$P = \frac{N!}{a_1!a_2!\cdots a_m!\cdots}\omega_1^{a_1}\omega_2^{a_2}\cdots\omega_m^{a_m}\cdots, \tag{5.2}$$

并有这样的了解, 即各 ω 最后必须等于 1. 因此 (5.1) 式可写成 (根据同样的了解)

$$\overline{a}_m = \omega_m \frac{\partial \ln \sum P}{\partial \omega_m}, \tag{5.3}$$

和

$$\begin{aligned}\overline{a_m^2} &= \frac{\sum a_m^2 P}{\sum P} = \frac{\omega_m}{\sum P}\frac{\partial}{\partial \omega_m}\left(\omega_m \frac{\partial \sum P}{\partial \omega_m}\right) \\ &= \omega_m \frac{\partial}{\partial \omega_m}\left(\frac{\omega_m}{\sum P}\frac{\partial \sum P}{\partial \omega_m}\right) + \left(\frac{\omega_m}{\sum P}\frac{\partial \sum P}{\partial \omega_m}\right)^2.\end{aligned}$$

于是由 (5.3) 式得

$$\begin{aligned}\overline{a_m^2} - (\overline{a}_m)^2 &= \omega_m \frac{\partial}{\partial \omega_m}\left(\omega_m \frac{\partial \ln \sum P}{\partial \omega_m}\right) \\ &= \omega_m \frac{\partial \overline{a}_m}{\partial \omega_m}.\end{aligned} \tag{5.4}$$

(最后还必须再令所有各 ω_m 都等于 1.)

所有这些结果都是完全严格的. 但是现在我们必须知道 $\partial\overline{a}_m/\partial\omega_m$, 即当 ω_m 改变时 $\overline{a}_m$ 如何改变. 为此, 我们必须来解释在各 ω 不等于 1 (至少 ω_m 与 1 稍有不同) 时的前述各公式. 现在 P 的表达式 (5.2) 在像第二章的那些讨论中实际上时常用到, 各 ω 的意义是按各能级的假定简并度而赋予的权重因子. 如果在第二章中我们这样做的话, 则会有一个很小的形式上的差别, 这就是 $\mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l}$ 将始终伴随着 ω_l, 例如, "最概然的" a_m 会是

$$a_m = N\frac{\omega_m \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_m}}{\sum\limits_l \omega_l \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l}} \tag{5.5}$$

[用以代替 (2.6) 式中的第二行公式].

从上一方程看来, 至少允许这样假设——在所有其他的 $\omega_l = 1$, 并只有 ω_m 在 1 附近稍微改变时——a_m 几近与 ω_m 成正比. 如果承认这个假设, 那么根据 (5.4) 式看来, 在极限 $N \to \infty$ 的情况下, 我们有

$$\overline{a}_m = a_m$$

(后者指的是 "最概然的" 值), 这观点是不矛盾的. 因为我们有

$$\omega_m \frac{\partial\overline{a}_m}{\partial\omega_m} = \omega_m \frac{\partial a_m}{\partial\omega_m} = a_m = \overline{a}_m, \tag{5.6}$$

因而

$$\overline{a_m^2} - (\overline{a}_m)^2 = \overline{a}_m. \tag{5.7}$$

这就是说, "偏差" 或涨落是 "正态的", 并且当 N 因而所有 $\overline{a}_m$ 趋于无限时, 它实际上变为零.

在多数应用中, 可以直觉地肯定平均占有数是几近正比于能级的权重; 即使能级权重改变很大, 例如, 一个能级变为双重态或者三重态时, 也仍然如此. 确然, 对于一个大的系统, 这意味着就系统整体来说, 能级权重的修正是可以忽略的; 因而同一类[1] 的两个或三个能级一起将容纳两倍或三倍的系综成员. 但是, 我们的结论不是完全严格的, 这一点可看出如下: 如果我们应用 (5.4) 式中的第一行, 则有

$$\overline{a_m^2} - (\overline{a}_m)^2 = \omega_m \frac{\partial \ln \sum P}{\partial \omega_m} + \omega_m^2 \frac{\partial^2 \ln \sum P}{\partial \omega_m^2}$$

$$= \overline{a}_m + \omega_m^2 \frac{\partial^2 \ln \sum P}{\partial \omega_m^2}. \tag{5.8}$$

这里我们看到所忽略掉的项. (只要证明它是负的, 或者最多是 $\overline{a}_m$ 的数量级, 就足够了.)

公式 (5.7) 不成立的一个例子——虽然是一个平庸的例子, 并且对于这种情况偏差仍是很小的——是单个费米振子 (它组成一个系统——因而自然, N 个振子组成吉布斯系综). 在这种情况下, 我们有

$$P = \frac{N!}{a_0! a_1!}, \tag{5.9}$$

且有

$$a_0 + a_1 = N \quad 和 \quad 0 \cdot a_0 + \varepsilon \cdot a_1 = E,$$

由此我们得到

$$a_1 = \frac{E}{\varepsilon} \quad 和 \quad a_0 = N - \frac{E}{\varepsilon}.$$

1) 意指系集的同一能级结构. ——校者注

因此数目是固定的, 偏差严格地为零. 显然, 如果我们令单个系统包含两个或四个或五个费米振子, 关系式 (5.7) 仍然不会严格成立, 而只在数量级上是正确的.

在下一章中将予以解释的 "平均值法", 对这个数量级关系给出了另一个证明, 即在极限 $N \to \infty$ 时, 偏差或涨落变为零.

应该仔细地区别开吉布斯系综的这些 (在极限下变为零的) 涨落与系综各成员间的涨落; 对于后一种情况, 系综恰是合适的代表, 它包含处于所有各种不同态 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \cdots, \varepsilon_l, \cdots$ 的系统.

最简单和很重要的情况是能量的涨落 —— 简单的事实是各单个系统具有各种能量: $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \cdots, \varepsilon_l, \cdots$, 而不全是 U. 现在我们有[1)]

$$U = \frac{\sum \varepsilon_l \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l}}{\sum \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l}} = \overline{\varepsilon}_l \quad \left(\mu = \frac{1}{kT}\right).$$

把这个式子对 μ 微分 (使各 ε_l 恒定, 即 "没有外功"):

$$\frac{\partial U}{\partial \mu} = -\frac{\sum \varepsilon_l^2 \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l}}{\sum \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l}} - \left(\frac{\sum \varepsilon_l \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l}}{\sum \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l}}\right)^2,$$

给出

$$\overline{\varepsilon_l^2} - (\overline{\varepsilon}_l)^2 = -\frac{\partial U}{\partial \mu} = kT^2 \frac{\partial U}{\partial T},$$

1) 符号上的一横 ($\overline{\varepsilon}_l$) 现在具有一个完全不同的意义, 这是读者会知道的, 故不引进一个不同的符号.

或者

$$\sqrt{\overline{\varepsilon_l^2} - (\overline{\varepsilon}_l)^2} = \sqrt{kT \cdot CT}, \tag{5.10}$$

其中我们引进了 “没有外功” 时的热容量:

$$C = \frac{\partial U}{\partial T}.$$

“方均根涨落” (5.10) 式有一个很直观的意义. 对于许多宏观系统, 在不太低的温度下, 可以认为 CT 粗略地表示 “焓”, 而这个量粗略地为 nkT 的数量级, 其中 n 是系统的自由度数. 我们看到在这些情况下, 涨落约为 $kT\sqrt{n}$ 的数量级 —— 这对统计物理学家是很明白的.

“没有外功” 通常指 “使如体积这类参量维持恒定”. 我们这样表达它是为了有可能把具有 “无限大” 热容量因而具有 “无限大” 涨落的有趣情况包括在内.

如果把一种流体和它上面的饱和蒸气用一个活塞封闭在一个圆筒中 (图 1), 活塞上负荷一个重量以平衡蒸气压强 (活

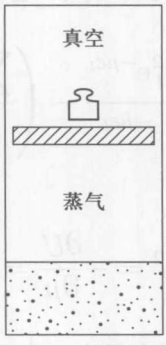


图 1

塞在圆筒内部无摩擦地滑动), 并把圆筒放在一个热源内; 于是我们可以把活塞和重量都包括在我们所谓的系统内, 这时即使活塞移动, 也没有做 “外功”. 在这些场合下, $C = \infty$, 因为系统吸收或放出的任何热量都不改变其温度, 只是相应地引起蒸发和凝结. 所以涨落可以预期任意的大, 直到全部物质已经凝结或者蒸发完了为止.

第六章

平均值法

现在我们用一种新方法再回来研究第二章的问题, 这样做有几点理由. 第一, 因为第五章的讨论表明, "最概然值法"不是完全严格的; 本章的达尔文–福勒方法是很多人认为更有说服力, 或许还是完全准确的. 第二, 看到用全然不同的考虑可以获得完全相同的结果, 总是有吸引力和有启发性的, 特别是如果问题是极其重要的一个很普遍的定理. 第三, 这里发展的数学方法, 在其他应用方面也很有用.

我们的目的是实际地计算吉布斯系综中各 a_l 的平均值, 如 (5.1) 式所示. 利用在 (5.2)、(5.3) 和 (5.4) 式中解释过的方法, 则我们所需要的一切信息都决定于下述一个量的知识:

$$\sum P = \sum_{(a_l)} \frac{N!}{a_1!a_2!\cdots a_l!\cdots} \omega_1^{a_1}\omega_2^{a_2}\cdots\omega_l^{a_l}\cdots, \tag{6.1}$$

求和是对所有满足 (2.3) 式的各 a_l 集合来求的. 所以, 我们的全部任务是算出这个和.

如果对 a_l 的唯一限制是 $\sum a_l = N$ 的话, 那么这个任务便立即由多项式公式解决, 而这个和便是

$$(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \cdots + \omega_l + \cdots)^N,$$

至少形式上是这样 (为使结果为有限, 我们必须把能级系列截止在某一很高能级). 第二个条件 $\sum a_l\varepsilon_l = E$ 自动地限制了 (6.1) 式中的项数, 因为不可能具有 $\varepsilon_l > E - (N-1)\varepsilon_1$ 的能级; 但同时这个条件也成为本问题的一个实际困难, 这就是只能选择也满足这个条件的那些项.

为对付这个困难, 我们利用下列手段. 我们在不加第二个限制条件下来计算下列的和:

$$\begin{aligned}
&\sum P z^{a_1\varepsilon_1 + a_2\varepsilon_2 + \cdots + a_l\varepsilon_l + \cdots} = \\
&= \sum \frac{N!}{a_1!a_2!\cdots a_l!\cdots} (\omega_1 z_1^{\varepsilon_1})^{a_1} (\omega_2 z_2^{\varepsilon_2})^{a_2} \cdots (\omega_l z_l^{\varepsilon_l})^{a_l} \cdots \\
&= (\omega_1 z_1^{\varepsilon_1} + \omega_2 z_2^{\varepsilon_2} + \cdots + \omega_l z_l^{\varepsilon_l} + \cdots)^N = f(z)^N,
\end{aligned} \tag{6.2}$$

其中

$$f(z) = \omega_1 z_1^{\varepsilon_1} + \omega_2 z_2^{\varepsilon_2} + \cdots + \omega_l z_l^{\varepsilon_l} + \cdots. \tag{6.3}$$

现在假如所有 ε_l 和 E 都是整数, 于是我们所需要的 $\sum P$ 显然就是 z 的函数 (6.2) 中 z^E 项的系数; 它可以用在复数 z 平面的留数方法算出.

为了使这个计划得以实现, 我们必须——在这里运用了手段——宣告我们一开始就选好了能量单位, 这单位是如此小, 使我们可以在任何准确度的要求下, 把所有能级 ε_l 和预给的总能量 E 认为是这个单位的整数倍——或者如果愿意, 就把所有能级 ε_l 和预给的总能量 E 换用这个单位的整数, 也不致多大改变物理问题. 自然, 有一些情况不可能这样做; 特别是当各能级 ε_l 无限地密集在某一有限能量 ε 附近的时候, 例如像无限空间内氢原子中的电子能级, 情况就是这样. 往后我们不考虑这些情况, 因为可以证明, 如不加特别小心 (例如, 氢原子必须装在一个很大但有限的盒子里, 以防止电子逃逸至无限远处), 它们不宜于任何统计处理.

对 ε_l 再加上两个限制条件是方便的, 第一, 如果 $\varepsilon_1 \neq 0$, 我们用能级序列 $0, \varepsilon_2-\varepsilon_1, \varepsilon_3-\varepsilon_1, \cdots, \varepsilon_l-\varepsilon_1, \cdots$, 来代替能级序列 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \cdots, \varepsilon_l, \cdots$, 同时用 $E-N\varepsilon_1$ 来代替 E. 从 (6.3) 式和下面的公式 (6.4) 可知, 这样做的结果没有带来什么差别, 而在数学表述上却更方便. 所以, 为简单起见, 我们假设 $\varepsilon_1 = 0$. 第二, 我们假设各 ε_l 没有公约数. 这总是可以做到的. 因为如果它们有公约数的话, E 也必然有这公约数, 才能使条件 $\sum a_l\varepsilon_l = E$ 严格地满足. 于是, 如果最大公约数是 τ, 则我们选择能量单位比原来的大 τ 倍, 就可以把公约数消除掉, 而仍使各能级值为整数.

这点一经约定后, 则问题的解显然简单地是

$$\sum P = \frac{1}{2\pi \mathrm{i}} \oint z^{-E-1} f(z)^N \mathrm{d}z, \tag{6.4}$$

积分是沿着复数 z 平面上环绕原点的任何闭合周线求积的(图 2)——譬如说, 在 $f(z)$ 的收敛圆以内, 以避免解析延拓的需要.

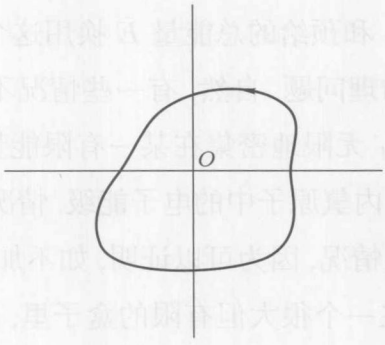


图 2

积分用最速下降法 (德文为 Sattelpunktsmethode = 鞍点法) 算出. 让我们考察一下被积函数当 z 沿实正轴从 0 改变至无限时的行为, 并记住在 (6.3) 式中的所有 ω 都实际上等于 1 以及 $0 = \varepsilon_1 \leqslant \varepsilon_2 \leqslant \varepsilon_3 \cdots$. 被积函数的第一个因子 z^{-E-1} 从正无限值开始而迅速单调地减少. 第二个因子 $f(z)^N$ 从 $z = 0$ 时的数值 1 开始而单调地增加, 当 z 趋于 $f(z)$ 的收敛圆时 (无论它在什么地方), $f(z)^N$ 趋向无限大. 而且, 第一个因子的相对减少即

$$\frac{E+1}{z}$$

本身从 $z = 0$ 时的 $+\infty$ 单调地减少到 $z = \infty$ 时的 0; 第二个

因子的相对增加即[1)]

$$Nz\frac{f'(z)}{f(z)}=N\frac{\sum\limits_{l}\varepsilon_l z^{\varepsilon_l}}{\sum\limits_{l}z^{\varepsilon_l}}$$

显示出相反的行为, 它在 $z=0$ 时为 0 而单调地增加. 的确,

$$z\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left(Nz\frac{f'(z)}{f(z)}\right)=N\frac{\sum\limits_{l}\varepsilon_l^2 z^{\varepsilon_l}\sum\limits_{k}z^{\varepsilon_k}-\left(\sum\limits_{m}\varepsilon_m z^{\varepsilon_m}\right)^2}{\left(\sum\limits_{s}z^{\varepsilon_s}\right)^2},$$

这里分子可以写成

$$\sum_{l}z^{\varepsilon_l}\left(\varepsilon_l\sqrt{\sum_{k}z^{\varepsilon_k}}-\frac{\sum\limits_{m}\varepsilon_m z^{\varepsilon_m}}{\sqrt{\sum\limits_{k}z^{\varepsilon_k}}}\right)^2>0,$$

由此可见, 它是正的.

在这些情况下, 在 $f(z)$ 的收敛圆以内, 被积函数必然有一个最小值, 并且是唯一的一个最小值 (没有别的极值). 考虑到两个指数, 即 $E+1$ 和 N, 都是很大的数, 可以预期这个最小是很陡的, 我们将及时证明这一点. 不应忘记, 过渡到极限

1) 以下二式的左边原文为 $N\frac{f'(z)}{f(z)}$ 和 $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left(N\frac{f'(z)}{f(z)}\right)$, 根据右边应该改为 $Nz\frac{f'(z)}{f(z)}$ 和 $z\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left(Nz\frac{f'(z)}{f(z)}\right)$. ——译者注

$N \to \infty, E \to \infty$ 时, 比值 E/N 维持为常量, 因为 E/N 是系综中一个系统具有的平均能量.

换句话说, 在实正轴上的这一点 (我们暂时把它叫作 z_0, 但是以后将再撇开下标零), 被积函数的一级微商变为零, 而二级微商必须为正, 并且可以预期为很大. 因此, 如果我们从 z_0 这一点沿垂直于实轴的方向改变 z 值 (那里增量是纯虚数), 被积函数将显示 (在初始仍为实数时) 一个异常尖锐的最大值. 我们取一个圆作为 (6.4) 式的积分周线, 圆心取在 0 点, 并且使圆通过 $z = z_0$ 点, 为的是希望这个很尖锐的最大值的贴邻对积分值有主要的贡献. 我们将及时证明这点.

我们首先利用一级微商为零的条件来确定 z_0, 并确定 $z = z_0$ 处二级微商的值. 应用对数微商是方便的. 在实正轴上, 令

$$z^{-E-1} f(z)^N = \mathrm{e}^{g(z)} \tag{6.5}$$

(自然, 取主分支, 即对 $g(z)$ 取实值). 于是 z_0 由下式确定:

$$g'(z_0) = -\frac{E+1}{z_0} + N\frac{f'(z_0)}{f(z_0)} = 0; \tag{6.6}$$

而且

$$g''(z_0) = \frac{E+1}{z_0^2} + N\left(\frac{f''(z_0)}{f(z_0)} - \frac{f'(z_0)^2}{f(z_0)^2}\right). \tag{6.7}$$

这指出: (1) 在 E 和 N 已经很大时, 如果 E 和 N 成比例地增加, z_0 将不改变; (2) 因此, 这时 $g''(z_0)$ 将随 E 和 N 正比例地改变, 而确实可以使它要多大就多大 (它是正的这一点不需要验证, 因为那是普遍考虑的结果).

因此, 对于 z 在 $z=z_0$ 附近的一个很小的纯虚数增量 $\mathrm{i}y$, 被积函数可写成

$$z_0^{-E-1}f(z_0)^N\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}y^2g''(z_0)+\cdots}, \tag{6.8}$$

而在积分圆上 z_0 点的邻近部分的积分给出

$$\begin{aligned}[\sum P]&=\frac{1}{2\pi\mathrm{i}}z_0^{-E-1}f(z_0)^N\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}y^2g''(z_0)}\mathrm{i}\mathrm{d}y\\&=z_0^{-E-1}f(z_0)^N\frac{1}{\sqrt{2\pi g''(z_0)}}.\end{aligned} \tag{6.9}$$

(当增加 N 使 $g''(z_0)$ 很大时, 这结果具有任何所要求的准确度.) 我们把 $\sum P$ 括在括号内, 因为还需要证明这就是全部的 $\sum P$, 也就是说, 沿圆的其余部分的积分的贡献, 当 N 大时是可以忽略的.

[1)][其所以如此, 直观的理由是, 级数 (6.3) 中的各个单项在实轴上都是互相 "加强" 的, 而当 z 沿积分圆的圆周移动时, 因为规定了 ε_l 为不同整数, 故各个单项将以不同速率绕原点 "旋转"; 结果 (在已经考虑过的积分圆上 $z=z_0$ 的紧密近邻以外各点) $|f(z)|$ 一般地将比 $f(z_0)$ 小得多. 现在, 被积函数在积分圆上任意点 z 处的绝对值与 $z=z_0$ 点处的函数值的比为

$$\left\{\frac{|f(z)|}{f(z_0)}\right\}^N; \tag{6.10}$$

1) 下面括在 [ ] 中 (直至第 49 页) 的很长的证明, 听读者之便, 可以跳过不读.

当 N 很大时这个比值将变得任意地小, 并且比 (6.9) 式中的最后一个因子, 即数量级只为 $N^{-\frac{1}{2}}$ 的而且很小的 $(2\pi g''(z_0))^{-\frac{1}{2}}$ 还要小; 为了使这个结论严格起见, 我们必须证明 $|f(z)|$ 的最大值, 譬如说 M, 是确定地小于 $f(z_0)$:

$$M < f(z_0). \tag{6.11}$$

这样, 沿积分圆上其余部分的积分对积分的绝对值的贡献, 肯定地是不会大于

$$\frac{1}{2\pi} z_0^{-E} M^N 2\pi = z_0^{-E} f(z_0)^N \left(\frac{M}{f(z_0)}\right)^N, \tag{6.12}$$

当 $N \to \infty$ 时, 它与 (6.9) 式比较起来是可以忽略的.

为了证明 (6.11) 式, 我们注意到, 只当在积分圆上确定的不同于 z_0 的某一点 z 处, (6.3) 式中的所有各项又是相互加强时, 才有等式 $M = f(z_0)$. 因为第一项是实正数 ($\varepsilon_1 = 0$), 那么所有各项都必须是实正数. 令 $\varphi(\leqslant 2\pi)$ 为 z 这点的相角. 于是所有乘积

$$\varepsilon_1\varphi, \varepsilon_2\varphi, \cdots, \varepsilon_l\varphi, \cdots$$

都必须是 2π 的整倍数, 而所有整数 ε_l 都必须是 $2\pi/\varphi$ 的整倍数, 譬如说,

$$\varepsilon_l = n_l \frac{2\pi}{\varphi}.$$

但是, 这除非 $\varphi = 2\pi$ (即在 $z = z_0$) 就不可能如此. 因为如果是 $2\pi/\varphi > 1$, 它必须会是分子大于 1 的有理分数 p/q, 即使用最小的整数 p, q 写出来也是如此. 因此 p 会是所有 ε_l 的一

个公约数, 这是与我们的假设——它们没有公约数——相矛盾的.

这个证明是颇为诡辩的, 难以令物理学家满意, 因为他很难相信单个能级 ε_l 竟能破坏整个事情. 的确, 我们可以想象, 除一个能级外其余能级都有一个相当大的公约数 p, 由于一个能级没有这个公约数而不能消去. 所以即使这样一个 "单一的破坏者", 也会使得最大值 M 不能无限地趋近 $f(z_0)$, 因而这是可以满意的. 再者, 因为并不是所有能级 ε_l 都有一个公约数, 所以它们必须在能级序列的某一确定点譬如 ε_m 处, 具有这个性质 (没有公约数性质). 因此, 这个假设的 "破坏者" 只能处在 $\varepsilon_l \leqslant \varepsilon_m$ 的系列项中, 并且显然也对能级序列的其余部分假设具有的公约数 p 立了一个上限. 在这种情况下, 系列的非全实数 (部分为虚数) 项至少会有相角 $2\pi/p$, 并且可以表达为

$$\omega_l z_0^{\varepsilon_l} \mathrm{e}^{2\pi \mathrm{i}/p}$$

这显然会使 $|f(z)|$ 产生一个与 $f(z_0)$ 的有限的偏差, 固然, 当 ε_l 和 p 充分大时, 这个偏差可以是充分小的; 而为了使积分圆上除 z_0 邻近处外其余部分对积分值的贡献可以忽略, 必须在 (6.10) 式或 (6.12) 式中取极限 $N \to \infty$.]

现在让我们回到我们的主要结果 (6.6)、(6.7) 和 (6.9) 式. 在重写这些结果时, 为简短起见, 我们略去 z_0 中的下标; 因为除这一个实正值 z_0 外, 我们不考虑别的 z 值, 在 (6.3) 式中

的 z 也了解为指这个值. 所以, 把我们的结果集中起来, 有

$$f(z)=\omega_1 z^{\varepsilon_1}+\omega_2 z^{\varepsilon_2}+\cdots+\omega_l z^{\varepsilon_l}+\cdots, \tag{6.13}$$

$$g'(z)=-\frac{E+1}{z}+N\frac{f'(z)}{f(z)}=0, \tag{6.14}$$

$$g''(z)=\frac{E+1}{z^2}+N\left(\frac{f''(z)}{f(z)}-\frac{f'(z)^2}{f(z)^2}\right), \tag{6.15}$$

$$\sum P=z^{-E-1}f(z)^N\frac{1}{\sqrt{2\pi g''(z)}}, \tag{6.16}$$

$$\ln\sum P=-(E+1)\ln z+N\ln f(z)-$$
$$-\frac{1}{2}\ln(2\pi g''(z)). \tag{6.17}$$

甚至在公式 (6.17) 中的最后一项也是可以忽略的; 因为它只是 $\ln N$ 的数量级, 故也可以撇开不计. 但是为了谨慎起见, 我们仍暂时保留这一项.

现在我们由 (5.3) 式得到平均占有数是

$$\overline{a}_l=\omega_l\frac{\partial\ln\sum P}{\partial\omega_l}=\omega_l g'(z)\frac{\partial z}{\partial\omega_l}+$$
$$+\frac{\omega_l N z^{\varepsilon_l}}{f(z)}-\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial\omega_l}\ln g''(z). \tag{6.18}$$

根据 (6.14) 式, 第一项是零 (但是, 自然, 我们应该计入 z 对 ω_l 的隐含依存关系). 至于最后一项, 让我们引进平均能量

$$\frac{E}{N}=U, \tag{6.19}$$

它在取极限 $N\to\infty, E\to\infty$ 的过程中不改变. 于是 (6.15)

式化为

$$g''(z)=N\left(\frac{U}{z^2}+\frac{f''}{f}-\frac{f'^2}{f^2}\right). \tag{6.20}$$

因此 (6.18) 式中的最后一项, 在取极限过程中也是常数, 我们有 (按照计划, 令所有 $\omega_l=1$)

$$\overline{a}_l=N\frac{z^{\varepsilon_l}}{z^{\varepsilon_1}+z^{\varepsilon_2}+\cdots+z^{\varepsilon_l}+\cdots}. \tag{6.21}$$

对于确定 z 的方程 (6.14), 应用 (6.19) 式, 并使所有 ω 都等于 1, 可以写成

$$U=\frac{\varepsilon_1 z^{\varepsilon_1}+\varepsilon_2 z^{\varepsilon_2}+\cdots+\varepsilon_l z^{\varepsilon_l}+\cdots}{z^{\varepsilon_1}+z^{\varepsilon_2}+\cdots+z^{\varepsilon_l}+\cdots}. \tag{6.22}$$

如果我们令

$$\ln z=-\mu, \tag{6.23}$$

则上面最后两个方程 (6.21) 和 (6.22) 将和第二章中用最概然值法得到的基本关系式 (2.6) 完全等同, 只是现在用平均值 $\overline{a}_l$ 代替了最概然值, 我们的 $f(z)$ 起了 "配分函数" 的作用. 基本关系式 (2.6) 是第二章中我们建立热力学理论的基础. 所以, 现在我们可以断言, 我们已用一个新的、独立的方法建立了这个理论. 现在让我们来看一下, 从 (5.4) 式对于 $\overline{a}_l$ 的涨落会获得什么结果. 应用 (6.18) 式, 我们有

$$\overline{a_l^2}-(\overline{a}_l)^2=\omega_l\frac{\partial}{\partial\omega_l}\left\{\omega_l g'(z)\frac{\partial z}{\partial\omega_l}+\right.$$

$$\left.+\frac{\omega_l N z^{\varepsilon_l}}{f(z)}-\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial\omega_l}\ln g''(z)\right\}.$$

这里右边的第一项为零, 因为 $g'(z)=0$, (6.14) 式必须了解为对含有 ω_l 时也同样有效. 最后一项可以取消, 因为根据 (6.20) 式, 它不具 N 的数量级, 而只有与 N 同数量级的项将予以保留. 在对右边括号中的中间一项微分时, 我们必须再次考虑到 z 依赖于 ω_l (虽然, 照例不是很依赖于 ω_l, 并且由 (6.14) 和 (6.19) 式, 不依赖于 N). 我们得到

$$\overline{a_l^2}-(\overline{a}_l)^2= \\ =\omega_l N\frac{z^{\varepsilon_l}}{f(z)}+\omega_l^2 N\left\{\frac{\partial z}{\partial\omega_l}\left(-\frac{z^{\varepsilon_l}f'(z)}{f(z)^2}+\frac{\varepsilon_l z^{\varepsilon_l-1}}{f(z)}\right)-\frac{z^{2\varepsilon_l}}{f(z)^2}\right\}.$$

在上式中令所有 ω 等于 1, 并应用 (6.14)、(6.19) 和 (6.21) 式, 我们容易获得

$$\overline{a_l^2}-(\overline{a}_l)^2=\overline{a}_l\left[1+(\varepsilon_l-U)\frac{\partial\ln z}{\partial\omega_l}-\frac{\overline{a}_l}{N}\right]. \tag{6.24}$$

因为方括号内肯定不含有与 N 同数量级的项, 所以方均偏差如果不是恰好 "正态的", 也肯定地是 "属于正态数量级的", 即 $\overline{a}_l$ 的数量级的. 于是当 N 和所有 $\overline{a}_l$ 趋于无限时, 相对涨落趋于零. 分布变成无限尖锐. 平均值、最概然值、任何具非零概率的值, 全变成一样.

但是, 精确地算出 (6.24) 式右边的中间一项是可能的, 而且也颇有启发性的 (虽然并不是很重要的). 结果它总是负的, 所以涨落是正态内的. 为了进行计算起见, 把 z 的符号消除掉, 而用 μ 或 T 的符号来代替要稍微方便些, 按照 (6.23) 式:

$$\ln z=-\mu=-\frac{1}{kT},$$

于是

$$\frac{\partial \ln z}{\partial \omega_l} = -\frac{\partial \mu}{\partial \omega_l}\left(= \frac{1}{kT}\frac{\partial \ln T}{\partial \omega_l}\right).$$

μ 对一个 ω_l 的依存关系可根据 (6.14) 式来计算, 它可以写成

$$U = \frac{\sum \varepsilon_l \omega_l \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l}}{\sum \omega_l \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l}}.$$

我们的了解是 $U=$ 常量. 于是

$$\mathrm{d}\ln U = \frac{\mathrm{d}s_1}{s_1} - \frac{\mathrm{d}s_0}{s_0} = 0,$$

其中为简短起见, 我们令

$$s_k = \sum \varepsilon_l^k \omega_l \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l}.$$

现在 (只变化 μ 和一个 ω_l),

$$\mathrm{d}s_1 = \varepsilon_l \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l}\mathrm{d}\omega_l - s_2\mathrm{d}\mu, \quad \mathrm{d}s_0 = \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l}\mathrm{d}\omega_l - s_1\mathrm{d}\mu.$$

所以

$$\frac{\varepsilon_l \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l}\mathrm{d}\omega_l - s_2\mathrm{d}\mu}{s_1} - \frac{\mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l}\mathrm{d}\omega_l - s_1\mathrm{d}\mu}{s_0} = 0.$$

由此我们容易获得

$$\frac{\partial \mu}{\partial \omega_l} = \frac{\varepsilon_l - s_1/s_0}{s_2/s_0 - s_1^2/s_0^2}\frac{\mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l}}{s_0}.$$

考虑到各符号的意义, 上式可以改写成[1)]

$$\frac{\partial \mu}{\partial \omega_l} = \frac{\varepsilon_l - U}{\widetilde{(\varepsilon_l - U)^2}}\frac{\overline{a}_l}{N}.$$

1) 波线 $\sim$ 表示系集各成员间的平均值, 如第五章最后所设想的那种意思.

并且由 (6.24) 式, 我们得到

$$\overline{a_l^2} - (\overline{a}_l)^2 = \overline{a}_l \left[1 - \frac{(\varepsilon_l - U)^2}{\widetilde{(\varepsilon_l - U)^2}} \frac{\overline{a}_l}{N} - \frac{\overline{a}_l}{N} \right].$$

如果右边中间一项等于零, 则这种偏差叫作 "正态的"; 因此, 对于能量值等于平均能量的那些能级 ($\varepsilon_l = U$), 偏差是 "正态的". 在其他情况, 偏差是正态内的[1].

统计热力学的特点之一是, 最初作为数学工具引进的一些量和函数, 几乎无例外地都会获得一个基本的物理意义. 我们已有的例子是: 拉格朗日参量 μ、最大值 z、配分函数或状态和. $\sum P$ 的意义是什么? 我们采用它在 (6.17) 式中的形式, 因为其中最后一项很小而把它删掉, 并应用 (6.19) 和 (6.23) 式的符号, 记住 $\mu = 1/kT$. 我们得到

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \ln \sum P &= \frac{U}{kT} + \ln f(z) \\ &= \frac{U}{kT} + \frac{1}{k} \left(S - \frac{U}{T} \right) = \frac{1}{k} S. \end{aligned}$$

于是

$$\frac{k}{N} \ln \sum P = S, \tag{6.25}$$

这是单个系统的熵. 这个结果本身是很有意思的, 但如果我们暂时回到第二章, 并计算最大 P 值的对数时 (在那里早就可以这样做, 但那时我们没有这样做), 它就变得更加值得注意

1) 请记住, 对于单个费米振子, 可以证明 $\overline{a}_l$ 的涨落严格地等于零.

了. 由 (2.2) 式和斯特林公式, 我们有

$$\ln P = N(\ln N - 1) - \sum_l a_l(\ln a_l - 1)$$
$$= N\ln N - \sum_l a_l \ln a_l.$$

用 "最大的" a_l 值

$$a_l = N\frac{\mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l}}{\sum\limits_l \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l}}$$

代入, 于是

$$\ln a_l = \ln N - \mu\varepsilon_l - \ln\sum_l \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l},$$

我们获得

$$\ln P_{\text{最大}} = N\ln N - \sum_l a_l \ln N + \mu\sum a_l\varepsilon_l +$$
$$+\sum a_l \ln\sum \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l} = \mu E + N\ln\sum \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l},$$

并进一步
$$= \frac{E}{kT} + N\frac{1}{k}\left(S - \frac{U}{T}\right).$$

乘以 k/N, 并记住 $E/N = U$, 于是

$$\frac{k}{N}\ln P_{\text{最大}} = \frac{U}{T} + S - \frac{U}{T} = S. \tag{6.26}$$

把这个结果与 (6.25) 式比较, 我们发现可以把熵算作 $\ln\sum P$, 或者算作 $\ln P_{\text{最大}}$; 这都没有差别. 其原因是与 $P_{\text{最大}}$ 差不多的各个 P 的数目是很大的, 然而与 $P_{\text{最大}}$ 本身比较起来却几

近等于零, 因此在对数中这个差别可以不计. 洛伦兹在一篇著名的语录中称之为: “热力学函数的不灵敏性”.

熵还有其他的统计类比, 但不像这一个这样普遍适用. 由配分函数推出的这个熵可以应用到任何系统, 无论是大系统或者是小系统, 也可以应用到单个振子以及一种气体, 一种固体或者一个多相系统.

现在我们来指出熵的另一个统计类比 (这也是由吉布斯提出的). 假定一个系统在热源中只显示小的能量涨落, 如我们所知, 对于任何大的系统就是如此. 只有与平均能量 U 很邻近的那些能级被占有着. 但是我们注意一下配分函数

$$\mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_1}+\mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_2}+\cdots+\mathrm{e}^{-\mu\varepsilon_l}+\cdots.$$

因为各个 ε 是按算术序列的, 故各指数项永远递减. 它们是占有频率的一个量度! 乍看起来, 我们会惊异, 那个尖锐的最大是怎样发生的? 为什么竟会有最大呢?

原因在于 ε_l 随 l 增加的方式, 即系列中各项减少得愈来愈慢, 而且的确是 “极其缓慢”. 换句话说, 能级密度随着 ε_l 的增加非常快地增加. 当增加着的能级密度与减少着的指数项之间协调时, 就达到最大值.

让我们这样来看它: 我们可以把 ε_l 看作其下标 l 的一个函数 $\varepsilon(l)$; 因此也可把 l 看作 ε 的一个函数 $l(\varepsilon)$ ——用言语表达就是, 到极限 ε 为止的能级数. 现在取

$$l(U),$$

其中 U 是平均能量 (实际上也只存在很小的偏离), 于是

$$k\ln l(U)$$

就是熵.

这不难理解; 但是首先我们将遇到另一种 "熵定义".

让我们选择一些方便的小能阶 $\Delta\varepsilon$, 并使在这样一个能阶 $\Delta\varepsilon$ 内的所有能级, 譬如说, Δl 个能级并在一起. 于是配分函数可以写成

$$\sum \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon}\Delta l,$$

ε 自然是在该 Δl 范围内的值. 于是我们也可以把上式写成

$$\sum \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon}\frac{\Delta l}{\Delta\varepsilon}\Delta\varepsilon.$$

最大占有的区域——亦即 $\varepsilon\sim U$ 的区域——决定于 "被积函数" 的最大值, 或其对数的最大值:

$$-\mu\varepsilon+\ln\frac{\Delta l}{\Delta\varepsilon}.$$

于是

$$-\mu+\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varepsilon}\ln\frac{\Delta l}{\Delta\varepsilon}\right)_{\varepsilon=U}=0,$$

$$\frac{1}{T}=\left(k\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varepsilon}\ln\frac{\Delta l}{\Delta\varepsilon}\right)_{\varepsilon=U},$$

$$\frac{1}{T}=\left(\frac{\mathrm{d}k\ln\frac{\Delta l}{\Delta\varepsilon}}{\mathrm{d}\varepsilon}\right)_{\varepsilon=U}.$$

自然, 这个结果证明了

$$S = \left(k \ln \frac{\Delta l}{\Delta \varepsilon}\right)_{\varepsilon = U}$$

就是熵.

为什么我们可以取 $l(U)$ 本身代替

$$\frac{\Delta l}{\Delta \varepsilon} \quad 或 \quad \frac{\mathrm{d}l(U)}{\mathrm{d}U}$$

呢? 理由是 $l(U)$ 实际上总是随 U 的非常大的幂而增加, 譬如说

$$\begin{aligned} l(U) &= CU^n, \\ \frac{\mathrm{d}l}{\mathrm{d}U} &= nCU^{n-1}, \\ \ln l &= \ln C + n \ln U, \\ \ln \frac{\mathrm{d}l}{\mathrm{d}U} &= \ln(nC) + (n-1) \ln U. \end{aligned}$$

可以看出, 以 $l(U)$ 代替 $\dfrac{\mathrm{d}l}{\mathrm{d}U}$ 时, 实际上没有差别.

我愿意指出, 在热源条件下, 占有频率对 ε 的指数依存关系的下述直观理由.

令 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \cdots, \varepsilon_l, \cdots$ 为系统的能级, $b_1, b_2, \cdots, b_k, \cdots$ 为热源的能级. 于是总能量 (E) 是系统的能量加上热源的能量, 总能量是一常量, 而整体的能级是 $\varepsilon_l + b_k$.

因为总能量是常量, 实际上只有在简并能级间有能量交换, 即

$$\varepsilon_l + b_k = (\text{接近于}) \text{ 常量} = E.$$

("接近于" 是由于耦合能!) 现在一切组合 (l,k) 的所有各能级 $\varepsilon_l + b_k$, 当然具有相等的占有频率, 这不过是对于任何单个能级有相等的先验概率的假设. 较高的能级 ε_l 的占有频率降低的理由是由于热源能级

$$b_k = E - \varepsilon_l$$

的数目随热源的能量 $E - \varepsilon_l$ 的减小而指数地减少. 的确, 如果这个数目有如

$$C(E-\varepsilon_l)^n = CE^n\left(1-\frac{\varepsilon_l}{E}\right)^n \approx CE^n \mathrm{e}^{-n\varepsilon_l/E},\ (n \text{ 是很大的}),$$

那么这是很清楚的.

这个推导并不是严格的 (我们在以前已经作了严格推导), 但是它指明了事情的要点: 系统本身从总能 (E) 中取得的 (ε_l) 愈多, 则留给热源的 (即 $E-\varepsilon_l$) 愈少. 而这就使可用的热源能级数 —— 即使在一个无限热源的情况, 或更恰切地说, 刚好在这个情况 —— 减小了一个指数因子的倍数. 我们已知, 正是这个因子是配分函数中的一项, 这就是说, 是在热源条件下发现我们的系统处于状态 ε_l 的相对概率.

第七章

n 质点问题

从现在起, 为了论述一个吉布斯系综 ($N \to \infty$), 对于 "最概然值法" 和 "平均值法" 这两种方法, 我们不再需要加以区别, 因为这两种方法导致完全相同的结果. 其实, 既然一旦知道了这个结果对任何系统都是十分普遍适用的, 我们再也不需要重复任何一个方法了! 回过来看, 我们的确可以把第一种方法完全取消, 这种方法可以说是由于第二种方法才使它有合法的根据. 我所以没有把它取消, 唯一的理由是由于它的数学——实在只有两三行——易于检察得多; 而在概念上非常困难的这一领域里, 这是很有价值的.

虽然我刚说过, 将不再回到两者之中任何一个方法, 但达

尔文–福勒的数学概念用留数方法克服了附加条件的困难, 它是一个极其卓越的手段, 我们的确将再应用它, 用它来计算其他方法难以处理的某些情况下的配分函数. 但请大家必须记住把这种应用与作为普遍方法这两件事情分开, 因普遍证明已经结束了. 以后当我们使用复积分法时, 并不是用以给出普遍方法的例子, 而是用类似的数学手段或工具来计算某个配分函数. 着重指出这一点是必要的. 因为当初次说明了一种普遍方法, 进而在讨论特例时使用十分相同的数学手段, 几乎必然会得到这样的推断, 说是把普遍方法应用到特殊例子上了.

现在来讨论 n 质点问题 (最简单的应用: 一种理想气体).

按照近代观点, 一种气体不能认为是由作疏松能量耦合的 n 个全同系统组成的, 因为气体的能级并不是它的 n 个组分的能级的一切组合的和. 它们与这些和在数值上确实相等[1]. 但是, 任何两种气体能级, 如果它们的差别仅在于 n 个全同原子或分子中的两个 (或更多个) 互换, 必须认为是气体的同一个能级. 简短的考虑将表明, 这将导致整个气体的完全不同的配分函数.

基本的物理观念是: 质点是不具个性的能量子. 第一位量子物理学者应该是阿布德的德谟克里特, 而并不是普朗克. 对于这种完全新的观点的物理意义, 和那些迫使我们采取这

1) 在质点间没有相互作用的情形. 在本书中, 我们只考察这种情形.

种新观点的实验事实, 我们暂时不去讨论, 我们首先致力于从我们的普遍理论来确定 n 质点系统的新热力学. 记

$$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \cdots, \alpha_s, \cdots$$

为一个质点的能级, 而 n 质点系统 (为简短起见, 我们把它叫作 "气体") 的一个确定能级 (不是一类能级!) ε_l 用处于能级 $\alpha_1, \alpha_2, \cdots$ 的相应的质点数

$$n_1, n_2, n_3, \cdots, n_s, \cdots$$

来表示; 而能级 ε_l 是

$$\varepsilon_l = n_1\alpha_1 + n_2\alpha_2 + \cdots + n_s\alpha_s + \cdots = \sum n_s\alpha_s.$$

(不要与以前的方案——各 ε_l 和各 a_l——相混淆, 现在的方案与以前的只是形式上相似.)

因此配分函数是 ($\mu = 1/kT$)

$$Z = \sum_{(n_s)} \mathrm{e}^{-\mu\sum n_s\alpha_s}, \tag{7.1}$$

求和号 $\sum\limits_{(n_s)}$ 是指对数 n_s 的所有容许的集合求和. 这个表达式包括种种不同的物理情况: 黑体辐射理论; 寻常的玻色–爱因斯坦气体的理论以及因而所谓化学常量的理论; 费米–狄拉克气体的理论, 其最重要的应用是关于金属中的电子的. 我们将计算这些情况中的配分函数 Z, 而后从 $\ln Z$ 推导出热力学函

数. 另一点感兴趣的是 n_s 的平均值. 为了将来的应用, 让我们注意到它总是

$$\overline{n}_s = -\frac{1}{\mu}\frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha_s}, \tag{7.2}$$

这是一看就可以证明的. 但是应该注意, 如果系统是有限的, 这些 n_s 的涨落不能完全忽略. 这情况与一个虚拟的系集中 a_l 的涨落是全然不同的.

在 Z 的计值中, 有以下几种不同情况:

(1) 各个 n_s 的容许值可以是

(i) $n_s = 0, 1, 2, 3, 4, \cdots$ (玻色–爱因斯坦气体);

(ii) $n_s = 0, 1$ (费米–狄拉克气体, 泡利不相容原理).

(2) 有或者没有质点总数

$$\sum_s n_s = n \tag{7.3}$$

是常数的条件. 虽然, 我们知道只有一种情况不受这条件的限制; 这就是玻色–爱因斯坦情况, 即黑体辐射 (光子) 的情况. 自然, 这是最简单的一种情况.

在任何情况下, 我们令

$$z_s = \mathrm{e}^{-\mu\alpha_s}; \tag{7.4}$$

于是

$$Z = \sum_{(n_s)} z_1^{n_1} z_2^{n_2} \cdots z_s^{n_s} \cdots, \tag{7.5}$$

其中 $\sum_{(n_s)}$ 是对数 n_s 的一切容许的集合求和.

首先, 让我们注意只有限制条件 (1)(i) 或 (1) (ii) 的情况, 相应地, 我们容易得到

(i) $Z=\prod_s \frac{1}{1-z_s}$ (玻色–爱因斯坦情况),

(ii) $Z=\prod_s (1+z_s)$ (费米–狄拉克情况).

为了方便, 把这些公式合并成下列形式:

$$Z=\prod_s (1\mp z_s)^{\mp 1}, \tag{7.6}$$

其中的双重符号是耦合着的, 对于玻色–爱因斯坦情况, 全部采用上部的符号.

到现在为止, 我们还没有计入 (7.3). 我早已说过, 只有一种特殊情况 (热辐射的情况; 采取上部符号) 是如此. 我们也可以先把这最简单的情况讨论下去. 它是有提示性的, 但这样做不是节省时间的办法.

当加上 (7.3) 的限制条件时, (7.6) 式还不是配分函数的最后结果. 看一下它的原始形式 (7.5) 式, 就知道我们必须从 (7.6) 式中挑选所有 z_s 的各 n 次齐次项. 最方便的办法是利用留数方法. 令

$$f(\zeta)=\prod_s (1\mp \zeta z_s)^{\mp 1}. \tag{7.7}$$

于是, 正确的配分函数 Z 严格地可用下列积分

$$Z=\frac{1}{2\pi \mathrm{i}}\oint \zeta^{-n-1} f(\zeta)\mathrm{d}\zeta \tag{7.8}$$

表示, 这积分是沿复数 ζ 平面内环绕原点的封闭曲线进行, 并

且使被积函数在此积分区域内除 $\zeta = 0$ 这点外再没有其他奇点.

不难证明, 在上述两种情况下, 被积函数在实正轴上从 $\zeta = 0$ 时具有很大正值开始, 而其对数微商则从 $\zeta = 0$ 时具有很大负值开始, 连续地增加, 并最终变为正. 因此被积函数在实正轴上有一个而且只有一个最小值, 所以可以试用最速下降法来求解.

在实正轴上, 令

$$\zeta^{-n-1} f(\zeta) = \mathrm{e}^{g(\zeta)}, \tag{7.9}$$

我们获得下列两个关系式:

$$g'(\zeta) = -\frac{n+1}{\zeta} + \frac{f'(\zeta)}{f(\zeta)} = 0, \tag{7.10}$$

$$g''(\zeta) = \frac{n+1}{\zeta^2} + \frac{f''(\zeta)}{f(\zeta)} - \frac{f'(\zeta)^2}{f(\zeta)^2}, \tag{7.11}$$

第一个关系式确定一个实正根 ζ (我们略去修饰用的下标零), 而第二个关系式指出了 $g''(\zeta)$ 在该点的值. 我们得到

$$Z = \zeta^{-n-1} f(\zeta) \frac{1}{\sqrt{2\pi g''(\zeta)}}, \tag{7.12}$$

$$\ln Z = -(n+1)\ln\zeta + \ln f(\zeta) - \frac{1}{2}\ln(2\pi g''(\zeta)), \tag{7.13}$$

在此情况下, $g''(\zeta)$ 也是很大的, 这一点留待以后证明.

虽然在目前情况下, 我们不能严格地过渡到极限 $n \to \infty$, 但我们仍可以如此设想. 第一步, 我们在 (7.10) 式中用 n 代

替 $n+1$, 并利用 (7.7) 和 (7.9) 式, 得到

$$n = \sum \frac{1}{\frac{1}{\zeta}\mathrm{e}^{\mu\alpha_s} \mp 1}, \quad \left(\mu = \frac{1}{kT}\right). \tag{7.14}$$

我们将立即用积分来代替求和, 结果它与体积 V 成正比, 因为对于充分大的 n, 在任意给定的狭小能量间隔内的能级数 α_s 是与 V 成正比的. 所以, 特征根 ζ 只依赖于质点的体密度 $\frac{n}{V}$. 对于任何有限的 n, 这并不是严格正确的; 但是, 我们刚声明, 我们只希望研究充分大的 "气态物体" 的极限行为. 这样固定 ζ 时, 则 (7.11) 式指出, $g''(\zeta)$ 实际上可以任意地大, 如果 n 是任意地大的话. 所以不仅导致 (7.12) 和 (7.13) 式的方法, 并且在 (7.13) 式中忽略掉最后一项都被证明是正确的, 因为它只是 $\ln n$ 的数量级. 于是

$$\begin{aligned} \ln Z &= -n\ln\zeta + \ln f(\zeta) \\ &= -n\ln\zeta \mp \sum_s \ln(1 \mp \zeta \mathrm{e}^{-\mu\alpha_s}). \end{aligned} \tag{7.15}$$

(如果我们不用过渡到极限 $n \to \infty$ 的虚拟方法, 则将导致我们暂时不感兴趣的结果, 这就是气态物体很小, 以致它们的热力学性质与它们的大小和形状有关. 这种特殊性质实验工作者会称之为 "表面现象".)(7.15) 式中的参数 ζ 由 (7.10) 式确定, 而在 (7.14) 式的形式中, 它更易于考察. 另一方面, 我们现在可以看出, 对于质点总数不是预先固定, 而是许可自动调整的话, 不分开来讨论是节省时间的办法. 在这种情况, Z 直接由 (7.6) 式并利用 (7.4) 式而给出. 很容易看出, 这种情况

形式上也包括在我们目前的 $\ln Z$ 值当中, 即由 (7.15) 式给出的 $\ln Z$ 值当中, 只要令 $\zeta = 1$ (这代替由 (7.14) 式确定 ζ; 然而即使在这种情况, (7.14) 式也不是完全没有意义的; 它给出实际出现的改变着的质点数 n).

根据 (7.10) 式, (7.15) 式对 ζ 的偏导数等于零. 所以 [虽然, 根据 (7.10) 式, ζ 与 α_s 有关], 我们由 (7.2) 式得到

$$\overline{n}_s = -\frac{1}{\mu}\frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha_s} = \frac{1}{\frac{1}{\zeta}\mathrm{e}^{\mu\alpha_s} \mp 1}, \tag{7.16}$$

这个表达式使方程式 (7.14) 的意义很了然.

根据最后一个方程的意义, 气体的平均能量 U 显然是

$$U = \sum_s \frac{\alpha_s}{\frac{1}{\zeta}\mathrm{e}^{\mu\alpha_s} \mp 1}. \tag{7.17}$$

这个结果也可由 (7.15) 式利用普遍关系式

$$U = T^2\frac{\partial \Psi}{\partial T} = kT^2\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \tag{7.18}$$

而获得, 这一点请读者自己证明. 除一个令人激动的例外 (玻色–爱因斯坦凝聚情况, 我们将在以后详细讨论), 在 (7.14)、(7.15) 和 (7.17) 式以及类似公式中的求和, 都可以作为积分来计值; 这时, 用不着能级 α_s 的确切值, 我们只涉及每单位能量增加的能级密度.

我们只讨论 α_s 仅代表平动能的情况. (在低温时,"新" 统计法与 "旧" 的不同, 每一气体都已变成 "单原子的", 振动和转动的运动完全消失. 所以这时无须包含它们.)

对于一个 “物理上无限小” 的 (单个粒子的) 相空间体元, 相应的态数是

$$\frac{\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z}{h^3}.$$

前三个变量对体积 V 求积分, 同时对动量的 “4π 个方向” 求积分, 得到

$$\frac{4\pi V}{h^3}p^2\mathrm{d}p, \tag{7.19}$$

其中 p 是动量的绝对值. 如果粒子赋有自旋, 这个数目还须按自旋的不同可能取向, 乘以一个小整数: 2 或 3 [对自旋 1/2 乘上 2; 当静质量变为零时 (光子), 对于自旋 1 也是乘上 2; 当静质量不为零时 (介子), 对自旋 1 是乘上 3].

(7.19) 式是单个粒子的态 “在动量轴” p 上的分布. 在求和中我们所需要的是在能量轴 α 上的分布. 对于自由粒子, α 和 p 间的普遍关系当然是

$$\alpha = c\sqrt{m^2c^2 + p^2}. \tag{7.20}$$

这个表达式适用于一切情况. 但是由于包含方根, 用起来不方便. 这点是可以避免的, 因为事实上, 实际存在的只是两个极限情况, 即

(i) $m = 0$ (光子),

或者 (ii) 对一切被占能级有 $p \ll mc$. (除光子外, 在实际必须考虑的温度下, 它对一切粒子都有效.)

对于第一种情况, 我们有

$$\alpha = cp \quad (\text{光子}). \tag{7.21}$$

对于第二种情况, 在很好近似下, 有

$$\alpha = mc^2 + \frac{p^2}{2m}, \tag{7.22}$$

并且其中静能 mc^2 可以取消掉, 因为它是常量, 而能量的零点是无关紧要的.

态数 (7.19) 也可以用一个完全等效的步骤由波动力学获得. 从外尔 (H. Weyl) 提出的一个渐近公式, 对于用任何线性边界条件限制在体积 V 内的任何波动, 波长 $> \lambda$ 的本征振动数是

$$\frac{4\pi}{3}\frac{V}{\lambda^3} \tag{7.23}$$

乘以一个小整数: 1、2 或 3, 取用哪个小整数有赖于波的张量性质, 它确定平面波所能够显示的不同极化.“渐近” 的意义是, 在极限 $V/\lambda^3 \to \infty$ 的情况下, 表达式变成是严格的. 用动量和波长间的普适德布罗意关系

$$p = \frac{h}{\lambda},$$

由 (7.23) 式, 我们得到

$$\frac{4\pi}{3}\frac{V}{h^3}p^3,$$

因而得到在 p 和 $p + \mathrm{d}p$ 间的态数 (7.19).

看待 (7.19) 式的上述两个等效的看法, 即看作粒子的量子态数, 或者看作包壳的波动力学的本征振动数, 其所以使我们感到兴趣是由于下述理由. 第二个看法把 “态 α_s 中的 n_s 个粒子” 看作第 n_s 个量子能级上的一个本征振动 (或者用习

惯的术语, 一个 "空腔" 振子). (这看法实际上相当于所谓二次量子化, 或者场的量子化.) n_s 变成量子数, 而量子数组

$$n_1, n_2, n_3, \cdots, n_s, \cdots$$

仅确定气体的一个态, 而不是确定

$$\frac{n!}{n_1!\, n_2! \cdots n_s! \cdots}$$

个态, 这种看法不再是一种新奇的抉择, 而是与寻常关于量子态和其统计权重的观点 (即任何两个态具有同等权重) 相一致的.

根据第一种看法, 粒子的看法, 提出了常用的 "新统计法" 这个术语. 这就是新统计法这个观念最初不产生于热辐射的原因, 因为对于热辐射, 波的观点是历史的, 是经典的 —— 刚开始时没有人会想到任何别的观点. 波的图像被认为是 (而且从历史上说是) 经典的描述. 所以波的量子化当然为 "一次" 量子化, 而没有人会想到任何 "二次量子化" 的概念.

直到光子的观念相当得势之后, 玻色 (约在 1924 年) 才指出, 我们可以用光子统计来代替 "空腔" 振子统计, 但那时我们必须使它成为 "玻色统计法". 在这以后不久, 爱因斯坦把这同样的统计法应用到一种理想气体的粒子. 所以我曾指出过, 在这种情况下, 我们也可以说这是寻常的统计法, 应用到相当于气体粒子运动的波动力学的本征振动.

在上述两情况, 或者至少在一切玻色情况下, 波的观点会引起另一个有趣的问题. 因为在玻色情况下, 从数学上看, 我

们似乎遇到的是普朗克型的简谐振子, n_s 是它的量子数; 我们可以问为什么对于 n_s 不采用半奇整数

$$\frac{1}{2},\quad \frac{3}{2},\quad \frac{5}{2},\cdots,n+\frac{1}{2},\cdots$$

而采用整数. 我认为这是一个公认的难关. 从类比的观点看, 人们会更喜欢这样做, 即对于 n_s 采用半奇整数. 因为普朗克振子的 "零点能" $\frac{1}{2}h\nu$, 不仅在晶体点阵情况下可由直接观测而确证, 而且它也与海森伯不确定关系密切地联系着, 人们不喜欢废弃它. 另一方面, 如果我们直率地采用它, 却又陷入了严重的困境, 特别是考虑体积改变的时候 (例如, 黑体辐射的给定体积被绝热压缩时), 因为在这个过程中 (无限大的) 零点能似乎要改变无限大的量! 所以我们不采用它, 而仍取 n_s 为整数, 从 0 开始.

在这离题的讨论以后, 让我们回到我们的问题. 目前我们不讨论光子的情况; 它是众所熟知的, 读者容易自己补充起来. 这样, 我们应用 (7.22) 式 [与 (7.19) 式一起], 并删去式中无关重要的常量项 mc^2. 结果给出单个粒子的态在 p 和 $p+\mathrm{d}p$ 间的态数是

$$\frac{4\pi V}{h^3}p^2\mathrm{d}p,$$

单个粒子的动能是

$$\alpha=\frac{p^2}{2m}.$$

我们应用这个结果把 (7.14)、(7.15) 和 (7.17) 式中的求和改

作积分, 并且到处引进无量纲的积分变量

$$x = p\sqrt{\frac{\mu}{2m}} = p/\sqrt{2mkT},$$

于是积分化为一个参量 ζ 的函数; 我们获得

$$n = \frac{4\pi V}{h^3}(2mkT)^{3/2}\int_0^\infty \frac{x^2\mathrm{d}x}{\frac{1}{\zeta}\mathrm{e}^{x^2} \mp 1}, \tag{7.24}$$

$$\Psi = k\ln Z = -nk\ln\zeta \mp$$

$$\mp\frac{4\pi Vk}{h^3}(2mkT)^{3/2}\int_0^\infty \ln(1 \mp \zeta\mathrm{e}^{-x^2})x^2\mathrm{d}x, \tag{7.25}$$

$$U = \frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}(kT)^{5/2}\int_0^\infty \frac{x^4\mathrm{d}x}{\frac{1}{\zeta}\mathrm{e}^{x^2} \mp 1}. \tag{7.26}$$

一眼就看出, 这些方程中的第一个方程 (它确定 ζ 为 $(V/n)T^{3/2}$ 的函数), 表达了 Ψ 对 ζ 的偏导数变为零这一事实.

又对包含对数的积分用分部积分法, 可以获得下列 Ψ 的另一表达式:

$$\Psi = k\ln Z = -nk\ln\zeta + \\ +\frac{8\pi Vk}{3h^3}(2mkT)^{3/2}\int_0^\infty \frac{x^4\mathrm{d}x}{\frac{1}{\zeta}\mathrm{e}^{x^2} \mp 1}. \tag{7.27}$$

由此 (应用关于 $\partial\Psi/\partial\zeta = 0$ 的评注) 容易肯定 (7.26) 式可表达为

$$U = T^2\frac{\partial\Psi}{\partial T}, \tag{7.28}$$

同时, 同样容易算出压强

$$p = T\frac{\partial \Psi}{\partial V}. \tag{7.29}$$

但是由 (7.24) 和 (7.25) 式立刻看到, 首先是 ζ, 其次是 Ψ, 它们都只是 $VT^{3/2}$ 的函数 (n 是常量). 根据这一点和前两个方程可以肯定, 在这两种情况下, 都有

$$pV = \frac{2}{3}U, \tag{7.30}$$

并且这也是单原子理想气体的经典理论中的公式 (对于热辐射, $pV = \frac{1}{3}U$; 这意味着 p 相对地大得多了, 因为在热辐射的情况 U 是总能量, 而在气体的情况只是动能). 另一个普遍关系式现在也可由 (7.27) 式得出, 即

$$\Psi = -nk\ln\zeta + \frac{pV}{T},$$

而因为它等于

$$S - \frac{U}{T},$$

所以

$$nkT\ln\zeta = U - TS + pV; \tag{7.31}$$

这就是说, $nkT\ln\zeta$ 是自由焓[1]. (这是一个数学辅助量获得物理意义的又一个例子! 同时这也肯定了, 我们现在的考虑不只是达尔文–福勒的物理方法的一个应用, 因为在该方法中 $\ln z$ 是 $-1/kT$.)

1) 原文为热力学热, 国家名词委审定推荐为自由焓, 又称吉布斯函数, 吉布斯自由能, 以及原文中的热力学势. —— 译者注

第八章

公式的计值. 极限情况

为了确定简并气体的实际行为, 需要在不同的 ζ 值的情况下对两个定积分进行数值计算. 我们在这一章指出这个工作的一般方案.

首先, 由 (7.24) 式, 即

$$1 = \frac{4\pi(2mk)^{3/2}}{h^3}\frac{V}{n}T^{3/2}\int_0^\infty \frac{x^2\mathrm{d}x}{\frac{1}{\zeta}\mathrm{e}^{x^2} \mp 1}, \tag{8.1}$$

我们得到

$$\frac{V}{n}T^{3/2} \text{ 和 } \zeta \tag{8.2}$$

之间的函数关系. 其次, 由 (7.26) 式 [和 (7.30) 式], 我们得到

$$\frac{2}{3}\frac{U}{nkT}=\frac{pV}{nkT}=\frac{2}{3}\frac{4\pi(2mk)^{3/2}}{h^3}\frac{V}{n}T^{3/2}\int_0^\infty\frac{x^4\mathrm{d}x}{\frac{1}{\zeta}\mathrm{e}^{x^2}\mp1}. \tag{8.3}$$

上式给出简并气体对于寻常气体定律的偏离, 因为对于寻常气体, 它正好等于 1. 的确, 如果我们用 (8.1) 式的两边分别来除 (8.3) 式相应的两边, 我们得到

$$\frac{2}{3}\frac{U}{nkT}=\frac{pV}{nkT}=\frac{2}{3}\frac{\displaystyle\int_0^\infty\frac{x^4\mathrm{d}x}{\frac{1}{\zeta}\mathrm{e}^{x^2}\mp1}}{\displaystyle\int_0^\infty\frac{x^2\mathrm{d}x}{\frac{1}{\zeta}\mathrm{e}^{x^2}\mp1}}. \tag{8.4}$$

当 ζ 很小时, 我们得到这两个积分的比值是

$$\frac{\displaystyle\int_0^\infty\mathrm{e}^{-x^2}x^4\mathrm{d}x}{\displaystyle\int_0^\infty\mathrm{e}^{-x^2}x^2\mathrm{d}x}=\frac{3}{2}. \tag{8.5}$$

所以, 当 ζ 很小时, 玻色–爱因斯坦情况和费米–狄拉克情况都给出气体的经典行为 (ζ 也叫作简并参量). 这两个积分这时都很小, 而根据 (8.1) 式, 这就是说

$$\frac{V}{n}T^{3/2}\text{ 很大.}$$

这意味着高温度和低密度的情况. 这个结果 (1) 既令人满意, (2) 又令人失望, (3) 同时也令人惊奇.

(1) 它令人满意是因为在高温度和低密度的情况下, 为了不致与早先充分确立了的实验事实相矛盾, 气体应该具有经典行为 (至少在玻色情况应该这样).

(2) 它又令人失望是因为使气体显示出与寻常气体有显著的偏离, 其所需要的密度要大同时温度又要低, 以致使得范德瓦尔斯修正与可能的简并效应紧密结合在一起, 而且很少有希望能够把这两类效应分开.

(3) 它同时又是令人惊奇的, 因为在 "新统计法" 中正是用 1 来代替 "旧统计法" 中的下列因子:

$$\frac{n!}{n_1!\, n_2! \cdots n_s! \cdots}$$

(在 "旧统计法" 中, 这个因子是很大的, 而且的确是它的突出性质), 而竟给出与旧统计法相同的结果 (如果可能, 也只能在 $T \to 0$ 时期待这一结果, 这时上列因子在旧理论中会趋于 1!).

这一佯谬的解决办法如下: 如果应用经典统计法到单个粒子的量子能级去计算出这个因子, 它并不正好等于 1 而是等于 $n!$, 而这 "不致有害", 因为它是一个常数 (究竟在什么地方会是有害的, 我们马上会看到). 换句话说, 在高温度和低密度时, 量子相格极多, 平均说来, 即使在 "布居最密区域", 也只有万分之一或十万分之一的相格是被占着的. n_s 或者等于零 (它们中的大多数如此), 或者等于 1, 绝少等于 2. 因此, 不管后一种可能性是不许可的 (费米–狄拉克情况), 抑或赋予很大的统计权重 (玻色–爱因斯坦情况), 结果都没有差别——无论如何, 差别是可以忽略的.

上述关于占有数的论点可由下面的考虑而得到确证. 回忆平均占有数 n_s 的表达式 (7.16):

$$\overline{n}_s = \frac{1}{\frac{1}{\zeta}\mathrm{e}^{\mu\alpha_s} \mp 1}. \tag{8.6}$$

对于 $\zeta \ll 1$, 由于 $\mathrm{e}^{\mu\alpha_s} > 1$, 我们可以略去分母中的 ∓ 1 而得到

$$\overline{n}_s = \zeta \mathrm{e}^{-\mu\alpha_s} \leqslant \zeta,$$

由这里立即看出, 当 $\zeta \ll 1$ 时有 $\overline{n}_s \ll 1$, 从而证明了上述论点. 不仅如此, 因为在 "真正最密集的" 区域内, $\mu\alpha_s = \alpha_s/kT \approx 1$, 故指数项仍然是 1 的数量级 (不是更小), 我们可以说

$$\overline{n}_s \approx \zeta \tag{8.7}$$

在确实有关的区域也给出正确的数量级. 让我们来看看它是多小! (上面我提到过它大约是 1/10,000 或者 1/100,000).

由 (8.1) 式我们容易得到

$$1 = \frac{4\pi(2mk)^{3/2}}{h^3}\frac{V}{n}T^{3/2} \cdot \zeta\frac{\sqrt{\pi}}{4},$$

其中最后一个因子 $\zeta\dfrac{\sqrt{\pi}}{4}$ 是积分值; 或者把上式写成

$$\frac{1}{\zeta} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\frac{V}{n}. \tag{8.8}$$

我们预期这个量的数值很大. 让我们对标准状态 (0°C 和一个

大气压) 下的氦气——最轻的单原子气体来计算它的数值[1]; 为方便起见, 现取 1 mol 气体:

$$
\begin{array}{ll|ll}
\lg 2\pi & = 0.79818 & \lg h & = 0.82113 - 27 \\
\lg m_{\mathrm{H}} & = 0.22337 - 24 & \lg h^2 & = 0.64226 - 53 \\
\lg 4 & = 0.60206 & & \\
\lg k & = 0.14003 - 16 & \lg V & = 4.35054 \\
\lg 273.16 & = 2.43642 & \lg n & = 23.77973 \\
\hline
 & 0.20006 - 36 & & 0.57081 - 20 \\
 & 0.64226 - 53 & & 0.83670 + 24 \\
\hline
 & 0.55780 + 16 & & 5.40751 \\
 & 0.27890 + 8 & \text{数值} & 255,570. \\
\hline
 & 0.83670 + 24 & &
\end{array}
$$

附: $m_{\mathrm{H}} = 1.6725 \times 10^{-24}$, $k = 1.3805 \times 10^{-16}$, $h = 6.6242 \times 10^{-27}$, $V = 2.2415 \times 10^{4}$, $n = 6.0228 \times 10^{23}$ } $\mathrm{cm \cdot g \cdot s \cdot ℃}$ 的单位.

因此, 在这些条件下

$$\frac{1}{\zeta} = 255,570 \text{ (纯数)}. \tag{8.9}$$

即使在高度压缩和相当低温的情况下, 被占相格依然是极端

1) 下面计算中采用常用对数, 国际推荐符号是 lg 或 $\log_{10}$ 原文用 log, 本书改用 lg.——译者注

稀少的 [见 (8.7) 式和 (8.8) 式][1]. 但同时我们可以估计, 如果能够使体积压缩到大约原来体积的 1/100, 温度冷却到大约原来温度的 1/100(于是达到 2—3 K), 而仍然没有液化, 则这会给出一个因子为 1/100,000, 而我们会刚好达到 ζ 不再是 "很小" 的范围. 所以, 显著的气体简并的范围, 绝不是实验上不可达到的范围, 只是 (如我所曾说过的) 它的效果与 "范德瓦尔斯修正" 分不开地混杂在一起罢了.

熵常量 但是方程 (8.8) 对实验还有一个直接的而且重要的应用, 即用来计算所谓熵常量或者化学常量, 或者更具体地说, 计算理想气体的蒸气压公式. 它给出正确结果 (而经典理论给出毫无意义的结果) 正是新观点的真正证实.

记住我们已求得热力学势

$$nkT\ln\zeta = U - TS + pV, \tag{8.10}$$

由此得到熵为

$$S = nk\ln\left(\frac{1}{\zeta}\right) + \frac{U+pV}{T} = nk\ln\frac{1}{\zeta} + \frac{5}{2}nk. \tag{8.11}$$

(因此, 在 (8.9) 式中我们实际上已经计算过熵的数值, 这就是我在上面不嫌麻烦地精确计算而不是估计的缘故.) 但是, 现在我们感兴趣的是普遍关系, 而应用 (8.8) 式, 我们得到

$$S = nk\ln\left(\frac{V}{n}\right) + \frac{3}{2}nk\ln T + nk\ln\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)^{3/2} + \frac{5}{2}nk. \tag{8.12}$$

---

1) 注意到这些小占有数 $\overline{n}_s \sim \zeta$ 的相对涨落是极大的, 即 $1/\sqrt{\zeta} \sim 500$ 或者 50,000%.

首先请注意, 熵的这个表达式, 就它与 V 和 n 的依存关系而言, 是合理的; 如果 n 和 V 成比例地增加, S 以同一比例因子增加. 这一点看起来是平庸的, 但这正是这个表达式的最为重要的特点——我们即将看到, 正是在这一点上, 经典观点遭遇了惨重的失败.

对上述结果的合理性适当注意之后, 现在我们来研究 1 mol 气体, 这时 $nk = R$ 是气体常量. 在第一个对数的自变量里我们乘上一个因子 $1/k$ (在常量项中改正之), 然后应用

$$\frac{V}{nk} = \frac{V}{R} = \frac{T}{p},$$

这样做是因为更通常用到压强而不是体积的缘故 (例如, 我们即将讨论的饱和蒸气的情况). 于是

$$S = -R\ln p + \frac{5}{2}R\ln T + R\ln\frac{(2\pi m)^{3/2}k^{5/2}}{h^3} + \frac{5}{2}R.$$

如果我们现在以 cal/°C 量度 R, 并令得到的熵等于蒸发时对每 mol 所供给的实际热量 Λ_p (它必须由实验提供)[1]除以 T, 则

$$S = \frac{\Lambda_p}{T}, \tag{8.13}$$

于是我们得到著名的萨克尔–特脱罗德 (Sackur–Tetrode) 蒸气压公式. 这个公式对凝聚态的熵许可忽略的低温情况是有效的. 在较高温度下, 当这个公式不再有效, 因而气体的行为

1) 下标 p 表明在蒸发时 "p 是恒量". 供应的热量中包括蒸发时做的功 $pV(= RT)$.

由于转动和振动的出现不再像 “单原子” 那样的时候, 我们可以从理论上或者从实验上找出气体以及凝聚态的比热, 这些比热提供了相应的熵和蒸发热的进一步改变. 所有这些改变都是经典热力学的, 而如何从蒸气压推测气相存在时的所有化学平衡也是熟知的. 关键在于找出每一气体的熵常量的值——它只与粒子的质量有关: 因为有了这个常量值, 就可由纯粹量热或能量的测量来推测这类平衡 (甚至无须从实验上建立一个平衡.)

当然, 某个温度下的蒸发热必须由实验获得, 但那也只不过是能量差的测量, 它不必要求一个可逆转变的实际操作. 我们可以在任何温度下获得那个能量差, 然后由量热测量算出在任何其他温度下的值; 我们可以用任何方法来获得它, 包括在量热器的一个泡内爆炸的方法; 我们甚至还可以根据可能获得的有关晶体中维持原子在一起 (形成凝聚态) 的力的任何知识, 从理论上来估计它.

但是必须提防一个引起联想的错误. 人们会说:“哦, 在我们提到的那样低的温度下, 固体的能量实际上等于零, 而蒸气的行为像理想的 (非简并的) 单原子气体, 所以它的能量是 $\frac{3}{2}RT$, 因而蒸发热是 $\frac{3}{2}RT + RT = \frac{5}{2}RT$.”

这是一个错误, 它是由通用的术语联想起来的, 固然, 对这个术语不应有所指责. 事情是这样的, 当我们说凝聚系的能量是零[1)]和当我们说蒸气的能量是 $\frac{3}{2}RT$ 时, 我们不是应用同

1) 顺便提到, 这说法本身也不是完全正确的, 因为在晶体中有一

一个能量起算点. 我们没有考虑到气体粒子本身必须已经脱出彼此的作用球. 蒸发热的这一部分, 自然是不可能由任何普遍理论得到的.

经典理论的失败. 吉布斯佯谬　让我们看一下相应的经典考虑, 表面上看来它似乎给出几乎相同的结果. 我们只重复第四章关于自由质点的考虑. 在那里我们的目的只是求出理想气体的初步经典结果, 曾取相体积本身作为量子态数的量度, 而完全没有计算 $\ln Z$ 中附加常量的值. 现在再补上因子 h^{-3}, 我们得到对于单个质点的配分函数是

$$Z_{\text{单个}} = \frac{V}{h^3}(2mkT)^{3/2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)} \mathrm{d}\xi \mathrm{d}\eta \mathrm{d}\zeta,$$

由于积分值是 $(\sqrt{\pi})^3$, 所以

$$Z_{\text{单个}} = \frac{V}{h^3}(2\pi mkT)^{3/2}.$$

于是

$$\Psi_{\text{单个}} = k \ln Z_{\text{单个}} = k \ln V + \frac{3k}{2} \ln T + k \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2}. \tag{8.14}$$

因此对于 n 个质点的气体 (根据在第四章确立的原理, 这原理本身是可靠的), 我们有

$$\Psi_{\text{气体}} = nk \ln V + \frac{3nk}{2} \ln T + nk \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2}. \tag{8.15}$$

个不可忽视的零点振动.

于是, 根据普遍关系 $\Psi = S - U/T$, 以及在我们的情况有 $U = \frac{3}{2}nkT$, 我们得到

$$S_{\text{气体}} = nk\ln V + \frac{3nk}{2}\ln T + nk\ln\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)^{3/2} + \frac{3}{2}nk. \quad (8.16)$$

让我们首先指出一个不一定会提出的异议, 就是当 $T \to 0$ 时熵不是趋于零而是趋于 $-\infty$. 这个异议如同在 (8.12) 的情况一样, 丝毫不会被证明是正确的. 我们并不要求 (8.16) 式在很低温度时还是正确的, 因为这时仅仅计数量子能级是不再充分了. 相反, 我们肯定 "玻尔兹曼" 观点和其他观点一样, 当 $T \to 0$ 而所有粒子集于最低态时, 必须导致 $S = 0$. 因为这时

$$\frac{n!}{n_1!\, n_2! \cdots n_s! \cdots} \quad (8.17)$$

趋于 1, 而其对数趋于零.

(8.16) 式的真正缺点是它与 n 和 V 的依存关系不正确, 由于这个缺点, 不管它与 (8.12) 式有多么相似, 也使得它完全不能用. 当 n 和 V 加倍时, 常量并不加倍; 但单单 n 加倍时它倒是加倍了. 如果和以前一样企图用它确定蒸气压公式, 那么会得到困惑的结果, 不仅是可能得出错误的蒸气压, 而是还可能根本得不到它! 的确, 如果以 λ 表示每个质点的平均蒸发热, 并且令 (8.16) 式等于

$$\frac{n\lambda}{T},$$

于是 n 可从公式中整个消去, 因而在给定温度下确定的并不是蒸气压, 而是蒸气体积, 蒸气的绝对体积, 与它所含的质点

数 n 无关. 这个 “正确的” 体积一经给定后, 任何量的液体可以蒸发进去, 或者相反, 任何量的气体可以从这个体积中凝结出来, 而不会扰乱平衡!

仔细比较一下 (8.12) 式和 (8.16) 式, 我们发现 (8.16) 式中有一个多余的加性项:

$$nk\ln n - nk = kn(\ln n - 1) = k\ln n!. \tag{8.18}$$

这显然是当所有的 n_s 等于零或 1 时 “排列数” (8.17) 所取数值的对数的 k 倍. 这表明 “新统计法” 确然避免或者改正了旧统计法的缺点, 主要的步骤是 “不计算排列数”, 因而那个因子总是取为 1. (前面曾经指出, 这个因子 $n!$ 对于物态方程等是无害的, 但是我们马上就会知道它终究是有害的.)

但是还有其他一些十分有趣的关系. 从多余的加性项 (8.18) 式我们有下述推论: 比如说, 把两个各为 1 mol 的气体合在一起, 而没有做别的什么事, 结果气体的熵并不仅是加倍, 而是 (可以很容易地证明) 有一项附加的熵增加

1 mol	1 mol

$$2R\ln 2.$$

这是很有意义的. 因为当我们把两个各为 1 mol 的化学上不起作用的不同气体, 以同样的方法合在一起, 即取掉分隔它们的膜片而等待着, 结果熵的增加恰好是这个值. 这时发生了扩散现象, 而我们知道, 每一气体的熵增加, 与它们分别占据二倍体积时相同.

这是吉布斯第一次指出的一个著名的佯谬: 当两个各为 1 mol 的气体是同一种气体时, 虽然 (按照朴素的气体理论的观点) 也发生扩散过程, 但因为所有质点是全同的因而我们是观察不到的, 这时熵的增加不应该计入. 用近代的观点解决了这个佯谬, 认为第二种情况中并没有发生真正的扩散, 因为相同质点间的变换并不是一个真正的事件——如果是如此, 则我们必须在统计上考虑到它. 人们总相信吉布斯佯谬包含丰富的思想. 至于它密切联系着如此重要的并且完全新的事物, 是难以预见的.

在一次铁路事件, 或者一次火灾, 或者一次类似灾难以后, 负责人总欲回答这样的问题: 它是如何会发生的?

甚至以一个错误的气体模型, 我们竟也得到了熵的非加性的结果 (8.16), 这是如何会发生的呢? 应该记得在这理论的十分普遍的发展中, 我们曾十分注意使配分函数的对数因而使所有热力学函数都是严格地加性的. 甚至出现弊病的这个公式, 也是由 $\ln Z_{\text{单个}}$ 乘以 n 而推得的. 然而为什么它竟不与 n 成正比呢?

喏, 瞧吧! 它自然是与 n 成正比的, 不过要求体积恒定. 现在, 比如说, 如果我们也把体积加倍起来会怎样呢? 我们无意中改变了单个质点的容许量子态, 因为我们使整个能量线上量子态的密度加了一倍. 但是在我们的普遍讨论中, 我们证明当两个系统 A 和 B (各具量子能级 α_m 和 β_k) 结合在一起时, 它们的热力学函数是加性的, 我们曾经暗中假设 α_m 和 β_k 并不因两者的结合而有所改变, 因而组合系统具有的量

子能级是

$$\varepsilon_l = \alpha_m + \beta_k.$$

这说明了失败的原因. 在新理论中单个质点能级的这种特殊改变 (即把同一种气体的两部分合在一起时) 也确实存在. 但是单个能级在这里仅起一个辅助概念的作用, 仅是表示气体能级的一个方便方法. 至于气体能级, 组合系统的能级必须是其组成的能级的一切组合的和, 这个条件不是严格地被满足的[1)], 而显然只在充分近似下才使一切热力学函数是加性的.

离题话: 物质湮没?　现在或许是最好时刻来讨论一下关系式 (8.1) 的一个有趣方面, 它是在粒子的静质量不等于零的情形中取消 $\sum_s n_s =$ 常量这一条件时发生的, 即容许粒子在碰撞中产生或湮没, 能量 $\pm mc^2$ 由动能的增减来平衡. 在这种情况, 自然我们必须应用没有截除过的关于能量和动量的表达式 (7.22):

$$\alpha = mc^2 + \frac{p^2}{2m}; \tag{7.22}$$

容易看出, 这对于 (8.1) 和 (8.3) 两式中的 $1/\zeta$ 正好附加一个因子 $\mathrm{e}^{mc^2/kT}$. 如果我们不取消关于 $\sum_s n_s$ 的条件, 这个附加因子不会有任何影响 —— 只是稍改变 ζ 的定义 (这是我们在前面可以舍去 mc^2 的理由). 但是现在我们取消这个条件. 于

1) 在结合时, 单个质点能级方案仿佛是迭加的. 一组 $n_1, n_2, \cdots, n_s, \cdots$ 和另一组 $n'_1, n'_2, \cdots, n'_s, \cdots$ 的一切组合, 自然是组合系统的能级. 但是此外还有别的, 因为在结合后, $\sum_s n_s$ 与 $\sum_s n'_s$ 不再需要分别为常量, 而仅要求它们的和如此.

是 $\zeta = 1$. (8.1) 式不再确定 ζ 了, 而是确定 n, 或质点的密度 n/V. 并且, (8.1) 式在形式上与以前相同, 不过用 $\mathrm{e}^{-mc^2/kT}$ 代替了 ζ. 对于所讨论的一切温度, 这是一个非常小的数, 比 (8.9) 式指出的即 $\zeta = 1/255,570$ 小得多. 所以, 我们必然预知在寻常温度下, 该条件的取消会导致极度稀薄. 仿照 (8.8) 式, 我们得到

$$\mathrm{e}^{mc^2/kT} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{V}{n}. \tag{8.19}$$

(如果对 (8.19) 式取对数并乘以 nk, 仿照 (8.12) 和 (8.13) 式, 我们从形式上得到物质的蒸气压公式, 该物质具有巨大的蒸发热, 即 nmc^2 除以热功当量.) 让我们应用标准状态下的氦作为一个例子, 其准确数据前已获得. 每立方厘米的数目 n/V 现在显然要小一个因子[1]:

$$255,570\mathrm{e}^{-mc^2/273k}. \tag{8.20}$$

算出指数项, 得

$$10^{-6.9343\times 10^9}. \tag{8.21}$$

另一个因子 255,570 不必计入, 因为 (8.21) 式中的指数并没有计算到 9 位小数. 在上述准确度内, 不论用每升的物质的量或者用每宇宙的单个质点数为单位来表示密度, 甚至都无关紧要, 因为这只不过意味着仅相差约为 10^{110} 的一个因子.

当同时考虑物质湮没的任何其他可能性时, 例如物质转化为热辐射, 我们也会得到同样典型的结果. 除非我们认为这

1) 这个数目比每 22 升 6×10^{23} 个小了上述的一个因子.

类转化不可能, 否则我们将惊奇宇宙中尚有这样多有重量的物质被留存下来. 唯一的解释似乎是假设这种转化是很缓慢的过程, 并且假设宇宙的情况在不太远的过去与现在很不相同.

离题话: 论不确定关系　在我们考虑简并性 (即 $\zeta \not\ll 1$) 的情况以前, 让我们从另一观点来考虑一下 (8.8) 式右方的量

$$\frac{1}{\zeta} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{V}{n}, \tag{8.8}$$

并记住它是在 $\zeta \ll 1$ 时 (8.1) 式所取的形式. 当温度和体积使上式右方的量不再是一个很大的数, 而是 1 的数量级时, 开始出现与经典行为的显著偏离. 这时, 它的立方根, 即

$$\frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h}\sqrt[3]{\frac{V}{n}} \tag{8.22}$$

更接近于 1; 它容许一个很简单的解释. 因为能量平均值肯定是下列数量级

$$\frac{\overline{p^2}}{2m} \sim \frac{3}{2}kT,$$

故动量平方的平均值是下列数量级

$$\overline{p^2} \sim 3mkT.$$

这个量的平方根肯定是动量不确定量的一个上限, 或者在某种意义上说, 它精确地等于任意挑选一个质点的动量的不确定量[1]. 所以由海森伯不确定关系, 质点位置的不确定量的下

1) 不管承认还是不承认这一点, 关于上限的说法是不能否认的. 因为如果不确定量更大些, 则 $\overline{p^2}$ 也会更大些, 而这就意味着温度比实际的更高.

限是

$$\Delta x > \frac{h}{2\pi\sqrt{3mkT}}.$$

于是 (8.22) 式在数量级上是粒子间平均距离 $\sqrt[3]{\frac{V}{n}}$ 和一个质点能够定位的最大准确度之间的比,

$$\frac{1}{\Delta x}\sqrt[3]{\frac{V}{n}}. \tag{8.23}$$

当它不大时, 即当它变成 1 的数量级时, 我想, 我们必须说粒子变成完全模糊了, 粒子的面貌毁掉了, 而我们也就不好说物质的粒子结构了.

这个评注具有广泛得多的应用, 远远超过我们现在的题材, 而且我敢说它为实验所直接支持. 每当粒子的观点真正用来解释一个实验时 (例如在威尔逊云室实验中或者在宇宙线粒子的计数中), 它就是讨论极度稀疏的高速粒子. 实际的动量永远对动量的不确定量给出一个上限, 因而对确定位置的准确度给出一个下限, 即对全同粒子的聚集程度给出一个下限, 如果这聚集程度全然不妨碍它们被看成是分离的粒子.

但是关于粒子在液体和固体中的聚集程度又怎样呢? 这时每个粒子的体积 $\frac{V}{n}$ 较标准状态下的气体的体积约小 1000 倍. 所以, 如果我们设想晶体处在比标准温度约小 100 倍的温度下 (即在 2 至 3 K 之间), 则这两个条件将使 (8.8) 式的数值降低, 与 (8.9) 式的数值相比较, 降低约为百万分之一. 如果质量比 $4m_{\mathrm{H}}$ 为大, 从质量 m 上有一点补偿 (记住 (8.9) 式是对氦气计算的). 然而, 整个说来, 对粒子的表象是不利的.

那么, 晶体点阵结构的粒子模型在很低温度时更加肯定地不会失效, 是不是与以上各节的观点断然不矛盾呢——实际上, 完全不是那回事吗?

我认为没有矛盾, 理由有二: 第一, 从理论和实验事实[1)]都得到, 晶体粒子的振动能虽然愈来愈变得与温度无关, 然而当 T 趋于零时它并不趋于零. 这振动能在数量级上趋于每个粒子为 $k\Theta$, 其中 Θ 叫作德拜温度, 这个参量应用在比热从杜隆–珀蒂值迅速降低至几近为零的理论描述中, 并且粗略地指出了比热曲线主要斜率的区域. 这个 Θ 值比前述温度 T 的低值总是高得多, 其值从 88(Pb) 到大约 2000(C) 的范围, 并且有一个本质上可以理解的趋向, 即仅仅对于重原子或晶体中原子间距特别大的情况, 这个值是小的 (例如 K, $\Theta = 99$, 间距为 4.5 Å), 而对于轻原子, 这个值是高的. (这在我们的表达式 (8.8) 中作出进一步的补偿, 在 (8.8) 式中现以 Θ 代替 T, 自然它仅指示数量级.)

但是, 还有第二点理由必须提到. 不管点阵模型多么有用, 在晶体热力学中最大的成功在于波的观点, 而不是粒子的观点. 最大的成功是在上面提到的德拜关于固体比热的理论中他把某些量子能级不是归诸单个粒子, 而是归诸点阵整体的本征振动而得到的. (这在当时似乎是最困惑的措施!) 在很低温度下, 晶体的能量和比热的公式, 在推导方面与黑体辐射

1) 在很低温度下劳厄相片上的强度分布表明, 与入射线成钝角散射至后方的点仍然比小角度散射至前方的点为弱.

的公式几乎全同. 我指的是有名的 T^4 或 T^3 定律.

用 X 射线法准确测定的晶体内的原子位置 (我指的是测定晶格常量和所谓 "参量"), 如果认为是确定个别原子的位置, 那就远远超出了不确定关系所提出的准确限度. 但是我们决不可以认为那些数据是指任一单个原子. 只是由于和完全依赖于原子在整个晶体中重复亿万次, 正如相邻波峰间距在波中再三重复一样, 它们的间距才可能很准确地测量. 的确, 我以为整个点阵结构多少很类似德布罗意驻波. 我想可以这样来处理, 但是这个任务是非常复杂的, 由于这些波间有很强的相互作用. (流行的看法是把这些作用当作粒子间的力来处理, 依照粒子的观点建立晶体点阵, 然后设想在这点阵中建立声波, 并加以量子化, 这些声波间仅有很微弱的相互作用.) 然而即使现在也已找出某些关联, 例如, X 射线衍射图样中的次级线束是由动量量子确定的, 这动量量子可以由晶体点阵给予光波, 这是由于晶体点阵的周期性结构, 并被看作一个驻波的结果. (这并不是关于 X 射线衍射的新的数学理论; 它是近代理论所允许的另一诠释.)

气体简并性本题 定量研究当 ζ 不是很小时与经典气体定律的偏离, 除对于金属电子论外, 没有很大的实际意义. 但是, 我们必须简略地指出解决这个任务的数学方法; 这是很简单的, 并且容易应用到有兴趣的一切情况.

首先, 是弱简并性的情况 (ζ 小, 但不是很小), 增加密度和降低温度时可以预期与经典定律的初始偏离. 虽然, 我曾经说过, 这些偏离与其他影响混淆在一起, 但是, 在观测到

的偏离中, 查明究竟那一部分应归诸新的理想气体定律, 这是有意义的. 其次, 是强简并性的情况, 在费米情况中这正好包括了金属电子论 [索末菲, 物理学杂志 (*Z. Phys.*), **47**, 1928]; 在玻色情况中, 它与 "玻色–爱因斯坦凝聚现象" 相联系. 玻色–爱因斯坦凝聚现象, 无论如何, 都具有很大的理论意义——这是关于配分函数的, 因而关于物质系统的最出人意外的不连续行为, 我们在下面将详细讨论.

弱简并性　如果我们考察方程 (8.1) 和 (8.4):

$$1=\frac{4\pi(2mk)^{3/2}}{h^3}\frac{V}{n}T^{3/2}\int_0^\infty\frac{x^2\mathrm{d}x}{\frac{1}{\zeta}\mathrm{e}^{x^2}\mp1}, \tag{8.1}$$

$$\frac{2}{3}\frac{U}{nkT}=\frac{pV}{nkT}=\frac{2}{3}\frac{\displaystyle\int_0^\infty\frac{x^4\mathrm{d}x}{\frac{1}{\zeta}\mathrm{e}^{x^2}\mp1}}{\displaystyle\int_0^\infty\frac{x^2\mathrm{d}x}{\frac{1}{\zeta}\mathrm{e}^{x^2}\mp1}}, \tag{8.4}$$

它们以极简明的形式包括了这些新的理想气体定律, 于是我们看到我们需要知道作为 ζ 函数的两个积分. 现在, 当 ζ 不太大 (实际上对于 $\zeta\leqslant1$) 时, 我们可以应用下列展开式:

$$\frac{1}{\frac{1}{\zeta}\mathrm{e}^{x^2}\mp1}=\frac{\zeta\mathrm{e}^{-x^2}}{1\mp\zeta\mathrm{e}^{-x^2}}=\zeta\mathrm{e}^{-x^2}(1\pm\zeta\mathrm{e}^{-x^2}+\zeta^2\mathrm{e}^{-2x^2}\pm\cdots), \tag{8.24}$$

然后逐项积分. 如果我们把积分分别简写为 I_2 和 I_4, 结果得

$$\left.\begin{aligned} I_2 &= \int_0^\infty \frac{x^2\mathrm{d}x}{\frac{1}{\zeta}\mathrm{e}^{x^2}\mp 1} \\ &= \frac{\sqrt{\pi}}{4}\left(\zeta \pm \frac{1}{2^{3/2}}\zeta^2 + \frac{1}{3^{3/2}}\zeta^3 \pm \frac{1}{4^{3/2}}\zeta^4 + \cdots\right), \\ I_4 &= \int_0^\infty \frac{x^4\mathrm{d}x}{\frac{1}{\zeta}\mathrm{e}^{x^2}\mp 1} \\ &= \frac{3}{2}\frac{\sqrt{\pi}}{4}\left(\zeta \pm \frac{1}{2^{5/2}}\zeta^2 + \frac{1}{3^{5/2}}\zeta^3 \pm \frac{1}{4^{5/2}}\zeta^4 + \cdots\right). \end{aligned}\right\} \tag{8.25}$$

欲知初始简并性, 我们应该把第一个级数引进 (8.1) 式, 以熟知的方法逐步反演, 于是获得 ζ 的用下述小数

$$\frac{h^3}{4\pi(2mk)^{3/2}}\frac{n}{V}T^{-3/2}$$

的幂次展开式. 我们要把这个展开式引进 (8.4) 式, 把它的右边一项代以幂级数

$$\frac{2}{3}\frac{I_4}{I_2} = 1 \mp \frac{1}{2^{5/2}}\zeta + \cdots, \tag{8.26}$$

这个结果是利用 (8.25) 式中第二个幂级数除以第一个得到的. 我们不欲在这方面继续详细讨论下去. 当 ζ 增加时, 收敛性变得愈差, 但实际上直至 $\zeta = 1$ 都成立. (顺便说一下, 对于 $\zeta = 1$ 的情形, 除相差一个简单因子外, 上述级数为黎曼 ζ 函数[1], 宗量各为 3/2 和 5/2, 它们可以在表中查到[2].)

1) 物理参量 ζ 与黎曼 ζ 函数采用同一符号, 请注意不要混淆. ——译者注

2) 参看, 例如, Jahnke–Emde, *Tables of Functions*, B. G. Teubner, 1938.

对于弱简并性情况就谈到这里.

中等简并性　这种情况还没有任何实际意义. 在数学上, 它的特征自然是: 我们对弱简并性已经推导出的级数, 和我们对于强简并性将要推导出的级数, 这时它们的收敛性都差. 我们研究中等简并性的情况, 仅仅是为了指出对于任何 $\zeta \leqslant 1$ 时都有效的一个稍许简化方案.

我们可能以为必须算出作为 ζ 的函数的四个数值积分, 即在玻色和费米两种情况中带有 x^2 和 x^4 的各个积分. 但实际上这些积分可以化为两个. 不是带有 x^4 的一个化到带有 x^2 的一个, 而是费米函数和玻色函数可以互相化出. 因为

$$\frac{1}{\frac{1}{\zeta}\mathrm{e}^{x^2}-1}-\frac{1}{\frac{1}{\zeta}\mathrm{e}^{x^2}+1}=\frac{2}{\frac{1}{\zeta^2}\mathrm{e}^{2x^2}-1};$$

它给出

$$\frac{1}{\frac{1}{\zeta}\mathrm{e}^{x^2}+1}=\frac{1}{\frac{1}{\zeta}\mathrm{e}^{x^2}-1}+\frac{2}{\frac{1}{\zeta^2}\mathrm{e}^{2x^2}-1},$$

而由迭代法得

$$\frac{1}{\frac{1}{\zeta}\mathrm{e}^{x^2}-1}=\frac{1}{\frac{1}{\zeta}\mathrm{e}^{x^2}+1}+\frac{2}{\frac{1}{\zeta^2}\mathrm{e}^{2x^2}+1}+\frac{4}{\frac{1}{\zeta^4}\mathrm{e}^{4x^2}+1}+\cdots.$$

当 $\zeta \leqslant 1$ 时, 各积分间的关系容易由此作出. (对于 $\zeta > 1$, 玻色积分变得没有意义; 参看下面.)

强简并性　这里我们必须把两种情况完全分开, 因为极端简并性在玻色–爱因斯坦情况中, 和费米–狄拉克情况中是全然不同的. 的确, 因为根据 (8.1) 式, 积分指的是对质点的计

数 [参考方程 (8.6)], 被积函数必须永远不能是负的. 所以对于玻色–爱因斯坦情况 (带有上面符号 "–"), 我们必须有 $\zeta \leqslant 1$, 因而其极端简并性以 $\zeta = 1$ 为表征; 我们将在第二步讨论它. 对于费米–狄拉克情况 (带有下面符号 "+"), ζ 容许超过 1, 因而其极端简并性以 $\zeta \to \infty$ 为表征.

(a) 费米–狄拉克情况下的强简并性 (到处取下面符号 "+")

要得到 ζ 很大时的一级近似是很容易的, 因为我们记得, 被积函数的特征因子, 即 (8.24) 式

$$\overline{n}_s = \frac{1}{\dfrac{1}{\zeta}\mathrm{e}^{x^2} + 1} \tag{8.24}$$

是能级 α_s $\left(\text{带有 } x^2 = \dfrac{\alpha_s}{kT} = \dfrac{p_s^2}{2mkT}\right)$ 上的平均占有数, 在这个分式为 $\dfrac{1}{2}$ 的 x 处或其邻近几乎突然地从 1 降至 0; 使分式为 $\dfrac{1}{2}$ 的 x 值是

$$x = \sqrt{\ln \zeta}. \tag{8.27}$$

所以我们的两个积分取下列值:

$$\left.\begin{aligned} I_2 &= \frac{1}{3}(\ln \zeta)^{3/2}, \\ I_4 &= \frac{1}{5}(\ln \zeta)^{5/2}, \end{aligned}\right\} \tag{8.28}$$

而由 (8.1) 式和 (8.4) 式给出

$$\left.\begin{aligned} 1 &= \frac{4\pi(2mk)^{3/2}}{h^3}\frac{V}{n}T^{3/2}\frac{1}{3}(\ln \zeta)^{3/2}, \\ \frac{2}{3}\frac{U}{nkT} &= \frac{pV}{nkT} = \frac{2}{5}\ln \zeta. \end{aligned}\right\} \tag{8.29}$$

由 (8.29) 的第一式可以求得

$$\ln\zeta = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2}{2mkT} \left(\frac{n}{V}\right)^{2/3}. \tag{8.30}$$

所以由 (8.29) 的第二式可以求得

$$p = \frac{2}{3}\frac{U}{V} = \frac{1}{5}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2}{m} \left(\frac{n}{V}\right)^{5/3}. \tag{8.31}$$

最后的方程包含了费米气体在极端简并性状态的热力学行为的完全描述. 最显著的特点——能斯特定理的一个必然结果——是温度不出现在公式中. 气体的行为如同一个 "纯机械" 的系统一样——按照能氏定理[1], 在极限 $T \to 0$ 时, 的确每一个系统都必须如此. 于此, 注意物态方程, 即

$$p\left(\frac{V}{n}\right)^{5/3} = \text{常量},$$

和经典理论中单原子理想气体在任何温度下的 "绝热关系" 完全相同[2].

能量密度与温度无关, 因而比热变为零, 这是这个理论在解释金属中电子行为时的基本特点. 许多年来下列各点曾经表现为是一个问题:

(i) 金属的良导电性和良导热性指出, 电子密度为每原子一个自由电子的数量级.

---

1) 因为这里没有 "熵交易".

2) p 和 V 间的 "绝热关系" 在一切温度下都相同 (并且对玻色–爱因斯坦气体和费米–狄拉克气体都如此). 的确, 它是 $Q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V = 0$ 和 $pV = \frac{2}{3}U$ 的结果. 但只有对极端简并性的费米–狄拉克气体, 它才与物态方程相一致.

(ii) 然而金属比热在室温时遵守杜隆–珀蒂定律, 没有包含电子贡献的任何迹象 (如果电子形成经典的理想气体, 它必然使金属的比热值增加 50%).

(iii) 在 "里查孙效应" 中由炽热金属发射出来的电子, 严格地表明电子的速度具有该温度下的麦克斯韦速度分布, 这个事实似乎有力地支持金属内部的电子实际形成经典理想气体. 顺便说, 对于金属导电性和导热性的定量解释, 它们之间的著名比值和它的温度系数 ($= 1/273$), 这同一假设似乎也是不可避免的.

现有理论对于所有这些事实都有满意的解释. 因为 U 与 T 无关, 预期的对比热容的贡献消失了. 然而即使在最低温度下, 质点仍保留有相当的速度, 因为泡利不相容原理迫使它们占有 n 个最低能级, 其中最高的能级代表的能量比 $\frac{3}{2}kT$ 高得很多. 这样传导率和它们的比值的解释就十分成功地解决了 (还有一大堆 "效应", 如霍尔效应、温差电效应、等等, 也同样很成功地解决了). 里查孙效应的佯谬成为热力学的必然性: 金属给出的电子蒸气, 由于它的密度很低, 必然显示出同一温度下的非简并性气体的性质; 例如正好像冷晶体上的饱和蒸气是经典的理想气体, 虽然在晶体内部的原子实际上可能早已处于零点能状态. 为什么在里查孙效应中发射出的电子会具有完全不同的速度分布 (比它们在金属内部所具有的速度要小得很多), 其力学上的理由是它们必须克服约几个伏特的脱出势垒, 这和原子由固体或液体蒸发出来的情形正好相像; 自然, 正是这个势垒把电子维持在一起, 势垒的作用与

普通气体的容器壁是一样的.

电子气体在室温下, 甚至在里查孙效应的高温下, 是高度简并性的, 这是由于两种情况的合作结果: (i) 它们的密度 n/V 比较高, 约与固体中的原子密度相同; (ii) 它们的质量小, 约为氢核的 1/2000. 按照 (8.30) 式, 这产生了费米简并性所要求的 $\ln\zeta$ 高值.

金属的宏观性质是由电子的性质制约着的——我相信只有抗磁性是唯一的例外, 或许还有我们仍然不很了解的超导性[1] 也是如此——但不是由于密集区域中的那些电子, 因为在这区域内所有相继能级都被占了. 由于泡利不相容原理, 这区域的电子不可能跃迁到相邻的能级去. 例如, 在电场沿 "从左到右" 的方向作用于金属时, 会使 (负) 电子趋向具有 "从右到左" 方向的动量的一些能级. 因为没有选择的余地——"公共汽车已经满座", 没有空座位了. 于此我们可以理解占有数 $\overline{n}_s$ (8.24) 迅速改变的那个跃迁区域特别重要, 但如我曾经说过的, $\overline{n}_s$ 仍然随着

---

1) 巴丁、库珀和施里弗建立起正确的低温超导微观 (BCS) 理论 [Phy. Rev., **108** (1957), 1175], 其简单模型可表述为: 费米面附近薄壳层内动量相反、自旋也相反的电子 $(\boldsymbol{p}\uparrow, -\boldsymbol{p}\downarrow)$ 可能通过声子的虚发射和再吸收变为 $(\boldsymbol{p}'\uparrow, -\boldsymbol{p}'\downarrow)$ 而使能量降低而产生吸引作用, 形成束缚对; 这导致费米面附近正常态分布的不稳定性, 出现系统状态的重新改组, 使这些电子两两束缚成库珀对, 发生凝聚而形成超导态. 另外, 超导材料和超导器件迅速发展, 目前在某些领域已进入实用阶段.——译者注

$$x\left(=\frac{p_s}{2mkT}\right)$$

的增加连续地从 1 改变到零. 这个区域就是 (8.27) 式所指出的 x 的邻近区域.

这是在这个应用中需要 (较我们上面曾用过的近似) 更好的近似的缘故. 虽然我不想在这里详细讨论索末菲理论, 但也有必要说明一下其数学步骤. 让我们取积分 I_2 作为一个例子. 积分 I_4 和其他可能遇到的类似积分可以同法处理. 主要原则是这样的. 在

$$I_2=\int_0^\infty \frac{x^2\mathrm{d}x}{\frac{1}{\zeta}\mathrm{e}^{x^2}+1}$$

的被积函数中, 因子 $\dfrac{1}{\frac{1}{\zeta}\mathrm{e}^{x^2}+1}(=\overline{n}_s)$ 的行为如图所示 (图 3). 直到目前为止, 我们都以纵坐标为 1 或 0 的折线作为它的近

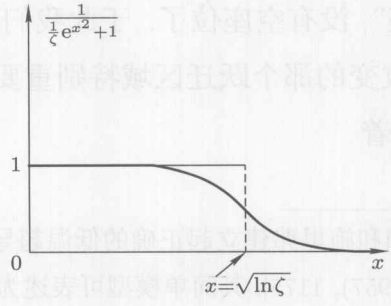


图 3

似. 我们继续取它作为一级近似, 但是在临界坐标值 $\sqrt{\ln\zeta}$ 邻近作出修正. 为了方便, 应用变量

$$u=x^2,\quad \text{并有 } u_0=\ln\zeta \tag{8.32}$$

(u_0 是临界坐标值, u 基本上是能量); 于是

$$\begin{aligned}2I_2 &= \int_0^\infty \frac{u^{\frac{1}{2}}\mathrm{d}u}{\mathrm{e}^{u-u_0}+1}\\ &= \int_{u_0}^\infty \frac{u^{\frac{1}{2}}\mathrm{d}u}{\mathrm{e}^{u-u_0}+1} + \\ &\quad + \int_0^{u_0}\left(\frac{1}{\mathrm{e}^{u-u_0}+1}-1+1\right)u^{\frac{1}{2}}\mathrm{d}u\\ &= \int_{u_0}^\infty \frac{u^{\frac{1}{2}}\mathrm{d}u}{\mathrm{e}^{u-u_0}+1} - \int_0^{u_0}\frac{u^{\frac{1}{2}}\mathrm{d}u}{\mathrm{e}^{u_0-u}+1} + \frac{2}{3}u_0^{3/2}.\end{aligned}$$

最后一项是沿折线取的积分, 它代表一级近似; 另外两项代表两个 "三角形" 面积, 必须相应地把它们加上和减去以获得真值. 在这两个积分中引进正变量 t, 在第一个积分中令 $u-u_0=u_0t$, 在第二个积分中令 $u_0-u=u_0t$. 于是得到 (把主项写在前面)

$$2I_2 = \frac{2}{3}u_0^{3/2} + u^{3/2}\left(\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}t\sqrt{1+t}}{\mathrm{e}^{u_0t}+1} - \int_0^1 \frac{\mathrm{d}t\sqrt{1-t}}{\mathrm{e}^{u_0t}+1}\right).$$

如果第一个积分也只积分到 $t=1$, 则我们只引进了一个很小的误差 (误差的相对数量级为 $\mathrm{e}^{-u_0}=1/\zeta$). 于是我们可以把两个积分合并起来. 应用展开式

$$\sqrt{1+t}-\sqrt{1-t} = t+\frac{1}{8}t^3+\frac{7}{128}t^5+\cdots,$$

我们得到

$$\begin{aligned}2I_2 = \frac{2}{3}u_0^{3/2} + u_0^{3/2}&\left(\int_0^1 \frac{t\mathrm{d}t}{\mathrm{e}^{u_0t}+1}+\right.\\ &\left.+\frac{1}{8}\int_0^1\frac{t^3\mathrm{d}t}{\mathrm{e}^{u_0t}+1}+\frac{7}{128}\int_0^1\frac{t^5\mathrm{d}t}{\mathrm{e}^{u_0t}+1}+\cdots\right).\end{aligned} \tag{8.33}$$

现在, 如果把所有这些积分都积分到无限, 则我们引进了一个小误差, 其大小与以前引进的误差为同一数量级. 然后我们到处用积分变量 $u_0 t$, 但还称它为 t, 于是

$$2I_2 = \frac{2}{3}u_0^{3/2} + u_0^{-1/2}\int_0^\infty \frac{t\mathrm{d}t}{\mathrm{e}^t+1} + \\ + \frac{1}{8}u_0^{-5/2}\int_0^\infty \frac{t^3\mathrm{d}t}{\mathrm{e}^t+1} + \\ + \frac{7}{128}u_0^{-9/2}\int_0^\infty \frac{t^5\mathrm{d}t}{\mathrm{e}^t+1} + \cdots . \tag{8.33'}$$

因为现在的积分全是纯粹数, 我们得到了参数 $u_0^2 = (\ln\zeta)^2$ 的降幂展开式, 而这参数被假设是相当大的 (同时在上面略去 $1/\zeta$, 于此得到证实). 我们的积分是黎曼 ζ 函数, 只差一个倍数. 例如

普遍地, 若 p 为任何自然数, 不必须是质数, 有

$$\left.\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{t\mathrm{d}t}{\mathrm{e}^t+1} &= \frac{1}{2}\zeta(2) = \frac{\pi^2}{12}, \\ \int_0^\infty \frac{t^3\mathrm{d}t}{\mathrm{e}^t+1} &= \frac{7}{8}\cdot 3!\cdot\zeta(4) = \frac{7\pi^4}{120}, \\ \int_0^\infty \frac{t^5\mathrm{d}t}{\mathrm{e}^t+1} &= \frac{31}{32}\cdot 5!\cdot\zeta(6) = \frac{31\pi^6}{252}, \\ \int_0^\infty \frac{t^p\mathrm{d}t}{\mathrm{e}^t+1} &= \left(1-\frac{1}{2^p}\right)p!\zeta(p+1). \end{aligned}\right\} \tag{8.34}$$

上列积分中 π 的表达式是由下列公式

$$\zeta(2p) = 2^{2p-1}\frac{\pi^{2p}}{(2p)!}B_p \tag{8.35}$$

得来的, 其中 B_p 是伯努利数.

I_4 和其他的类似积分可以用完全相同的方法得到, 就不在这里谈了.

(b) 玻色–爱因斯坦情况下的强简并性　我们早已指出过, 在 (8.1) 和 (8.4) 式中带有上面的符号 (即 "–" 号) 时, ζ 的最大许可值是 $\zeta = 1$, 因为根据被积函数的物理意义, 它不能为负. 于是在这极限情况下, 由 (8.1) 式, 我们得到

$$1 = \frac{4\pi(2mk)^{3/2}}{h^3}\frac{V}{n}T^{3/2}\int_0^\infty \frac{x^2\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^{x^2}-1}. \tag{8.1'}$$

这积分是一个纯数, 并且 [参考 (8.25) 式]

$$\int_0^\infty \frac{x^2\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^{x^2}-1} = \frac{\sqrt{\pi}}{4}\left(1+\frac{1}{2^{3/2}}+\frac{1}{3^{3/2}}+\frac{1}{4^{3/2}}+\cdots\right)$$

$$= \frac{\sqrt{\pi}}{4}\zeta\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{4}2.612,$$

所以

$$1 = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\cdot\frac{V}{n}\cdot 2.612. \tag{8.1''}$$

奇怪的是, 这是积分在 $\zeta \leqslant 1$ 的情形下所能达到的最大值. 但是我们记得这个方程是为了用 n 和其他数据来确定 ζ 而建立的. 这是最速下降法中关于最小值的方程, 而最小值在每一情况下都是肯定有的. 然而我们遇到下述事实: 如果在给定温度下, 给定体积内有比 (8.1″) 式所确定的 n 更多的质点时, 则我们就不能确定 ζ.

除了回到方程的原始形式之外别无办法, 这方程是 [参考 (7.14) 式]

$$n = \sum_s \frac{1}{\frac{1}{\zeta}\mathrm{e}^{\mu\alpha_s}-1}\left(\mu = \frac{1}{kT}\right). \tag{7.14}$$

很清楚, 这个和没有上限. 不管第一个、最低的能级 α_1 严格地是零 (我们曾经取它为零) 或者不是零, 和的第一项可以使它任意地大, 并且如果我们让 ζ 从低值趋近 $\mathrm{e}^{\mu\alpha_1}$ (不管后者等于 1, 或者较大于 1), 和中没有一项变为负.

为了不致混淆主题, 让我们保持 $\alpha_1 = 0, \mathrm{e}^{\mu\alpha_1} = 1$, 虽然这是无关紧要的, 并且在量子力学上也是不十分正确的. 令 ζ 值很接近于 1 时, 即

$$\zeta = 1 - \frac{1}{\beta n}, \quad \text{并有 (例如)} \quad n^{-1/3} < \beta < 1, \tag{8.36}$$

则质点中任意相当大的部分, 例如 βn 个质点, 可以处于最低能级 (当起始的 2 个或者 5 个或者 20 个能级恰好相等——简并能级, 所需要的简单修正请读者去做).

现在, 和的第二项如何呢? 在各最低能级中, 动量 p[1)]和容器的线度 $V^{1/3}$ 的乘积是 $h/2\pi$ 的数量级:

$$pV^{1/3} \sim \frac{h}{2\pi},$$

所以能量是

$$\alpha = \frac{p^2}{2m} \sim \frac{h^2}{8\pi^2 m} V^{-2/3}; \tag{8.37}$$

这也是各最低能级的能阶的数量级, 也即是最低能级区内各相继能级 α 间的差值的数量级. 所以对于 α_0 以后的项, 我们将有

$$\mu\alpha = \frac{\alpha}{kT} \sim \frac{h^2}{8\pi^2 mkT} V^{-2/3}.$$

1) 请不要把以下几行的 p 与压强混起来.

这仍然是很小的, 但不是 n^{-1} 的数量级, 而仅是 $n^{-2/3}$ 的数量级, 这一点可以从 (8.1″) 式看出, 自然, 这在数量级上将是正确的. 于是由 (7.14) 和 (8.36) 式, 我们可以在这第二项中有把握地令 $\zeta = 1$, 并获得占有数的数量级为

$$n^{2/3},$$

它是很大的, 然而却仅是 n 的一个无限小的分数 (与第一占有数 βn 比较, 后者可以是 n 的一个相当大的分数). 往后的占有数不会更大, 因为它们单调地减少. 跳过其次的 50 项或者 1000 项后, 我们立刻到达这样的一个区域, 在那里从一个能级到另一个能级的相对改变很小, 用积分作为近似是完全许可的 (事实上, 我们的 "计数" $\dfrac{4\pi V}{h^3}p^2\mathrm{d}p$[1]), 无论如何对最低能级区域是不正确的, 不过这最低能级区在现在情况下除了对一个最低能级或者一些能级外, 是无关紧要的). 自然, 在积分中我们可以放心地应用 $\zeta = 1$.

总之, 只要实际出现的质点数等于或者大于 (8.1″) 式的 n, (8.1″) 式仍然有效. 但是仅这 n 个粒子仍像是 "活跃的", 它们按照类似黑体辐射的定律分散在能量线上, 而多余的粒子则好似 "凝聚" 到最低的能量状态中去了 (图 4).

当压缩或膨胀时, 若维持温度为恒定, 物体的行为将很像一个饱和蒸气与其凝聚态接触时的情况. 热力学态 (例如, 压强、能量密度) 将不改变, 直至全部都凝结了, 或者全部都蒸发了 (这并不意味着最低能态全然不被占有, 而是图中 "隆起

1) 原文中分母为 R^3, 有误. —— 译者注

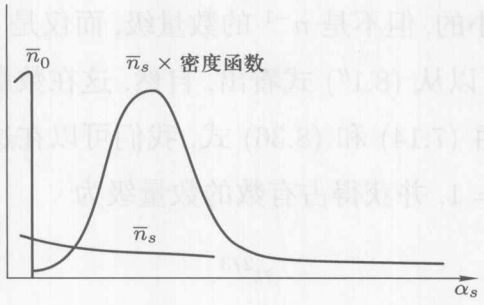


图 4

部分" 消失了).

"蒸发热" 当然恰好是处于 "活跃的" 状态的各粒子的平均能量 U; 我们由 (8.4) 式令 $\zeta = 1$, 便得到它:

$$\frac{2}{3}\frac{U}{nkT} = \frac{2}{3}\frac{\displaystyle\int_0^\infty \frac{x^4 \mathrm{d}x}{\mathrm{e}^{x^2}-1}}{\displaystyle\int_0^\infty \frac{x^2 \mathrm{d}x}{\mathrm{e}^{x^2}-1}}.$$

分母中的积分早已经求出过了. 另一个积分是

$$\int_0^\infty \frac{x^4 \mathrm{d}x}{\mathrm{e}^{x^2}-1} = \frac{3}{2}\frac{\sqrt{\pi}}{4}\left(1 + \frac{1}{2^{5/2}} + \frac{1}{3^{5/2}} + \frac{1}{4^{5/2}} + \cdots\right)$$

$$= \frac{3}{2}\frac{\sqrt{\pi}}{4}\zeta\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{2}\cdot\frac{\sqrt{\pi}}{4}\cdot 1.341.$$

所以

$$\frac{2}{3}\frac{U}{nkT} = \frac{1.341}{2.612} = 0.5134.$$

我们看到在饱和状态的玻色–爱因斯坦气体的能量, 为经典气体的一半多一点 (压强也是如此). 倘若利用等温压缩, 能够明显地到达这种状态, 并且超过这种状态 (肯定不会是这样的情

况, 因为由于质点的固有体积和质点间的相互作用力, 理想定律被破坏了) 后, 质点的能量会由于分布函数的改变逐渐失去大约一半, 而由于玻色–爱因斯坦凝聚, 将突然地失去其余的一半.

这种强简并性区域绝不是在实验上不能达到的范围. 例如对于氦气, 如果我们使温度 T 低到 1 K, 那么这样的区域所需要的密度还不到液体的密度 (计算是很容易的, 如果我们应用 (8.9) 式给出的结果, 并把现在的 (8.1) 式与 (8.8) 式比较).

F. 伦敦曾经指出, 这种奇异行为的迹象可能包含在热力学温度几度的低温附近, 即所谓 λ 点处, 液态氦所显示的奇异转变[1)]中, 在该处比热在冷却时显示出一个突然的上升和下降 (具有 λ 的形状, 图 5). 的确, 如果有一种隐蔽的相互形态转变发生, 这种转变具有潜热, 但它不是在某一个固定温度下突然发生, 而是扩展到一个小的温度范围, 则这种情况是可以预期到的. 氦在大气压下即使 $T = 0$ K 时仍然为液态的事实指

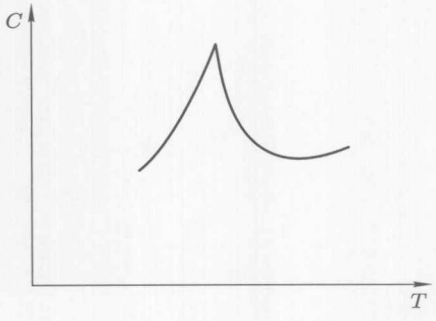


图 5

1) 即所谓 λ 相变. —— 译者注

出, 如果它的熵是零, 纵使这种状态是液态, 也必须是 “特殊高度有序的” 液态.

第九章

辐射问题

在第七章开始的时候, 我曾使大家注意到这样的事实: 我们的讨论包括电磁辐射的特殊情况. 电磁辐射具有下列特征:

(1) 静质量为零, 这使得能量 α_s 成为动量 p_s 的线性函数, 而与迄今所用的能量是动量的二次式的形式不一样;

(2) $\zeta = 1$, 换句话说, 粒子或量子的数目是不确定的.

这两个特性不是相互独立的. 因为在第八章中讨论物质湮没的小节中, 我们曾证明了, 如果量子的数目不确定, 那么静质量不为零的量子实际上会消失的.

自然, 这与玻色–爱因斯坦凝聚的情况有些形式的类似, 那时我们也有 $\zeta = 1$.

为了获得通常的理论, 我们只需要考察玻色情况中平均占有数的普遍公式, 即

$$\overline{n}_s = \frac{1}{\dfrac{1}{\zeta}\mathrm{e}^{\mu\alpha_s} - 1},$$

并且令 $\zeta = 1$ 和 $\alpha_s = h\nu_s$ (自然 $\mu = 1/kT$). 于是

$$\overline{n}_s = \frac{1}{\mathrm{e}^{h\nu_s/kT} - 1} \tag{9.1}$$

是在 s 态 (或在第 s 个 "空腔" 振子上) 的量子 $h\nu_s$ 的平均数. 考虑到 ν_s 值在 ν 与 $\nu + \mathrm{d}\nu$ 之间的能级 (或 "振子") 数是 (见第七章)

$$\frac{8\pi V \nu^2 \mathrm{d}\nu}{c^3}, \tag{9.2}$$

我们得到在 ν 与 $\nu + \mathrm{d}\nu$ 之间的单色辐射的能量密度 (即对于 $V = 1$) 为

$$\frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\mathrm{e}^{h\nu/kT} - 1} \mathrm{d}\nu, \tag{9.3}$$

这是著名的普朗克公式.

但是现在有一点需要讨论. 在前面的句子中, 我会审慎地提到标以 "s" 并可容纳一个、两个、三个、$\cdots$ 量子 $h\nu_s$ 的一个态, 与一个量子力学振子的密切类比. 如果采用这个观点 (这实际是历史上最早的观点), 那么能量 $n_s h\nu_s$, 或

$$0, \quad h\nu_s, \quad 2h\nu_s, \quad 3h\nu_s, \cdots, \tag{9.4}$$

就是这个振子的能级. 但是在量子力学中, 振子能级不是某个单位 (即经典频率的 h 倍) 的整数倍, 而是半奇整数倍. 这个

理论结果在一切可以验证的情况下曾为实验所证实. 理论物理学家不能拒绝回答下列问题: 如果以能级

$$\frac{1}{2}h\nu_s,\quad \frac{3}{2}h\nu_s,\quad \frac{5}{2}h\nu_s,\cdots, \tag{9.5}$$

代替能级方案 (9.4), 将会引起什么差别么?

这个新假设并没有包括在下述公式 (7.1) 内:

$$Z=\sum_{(n_s)}\mathrm{e}^{-\mu\sum\limits_s n_s\alpha_s} \tag{7.1}$$

(对一切容许组合 $n_1,n_2,\cdots,n_s,\cdots$ 求和), 因为在往后一切以这个公式为基础的论证中, 我们总是取 n_s 为整数. 但是很容易估计这个新假设所引起的改变. 因为在 "配分函数" 的普遍方法中, 能量的绝对起算点是无关紧要的. 如果把一个常量 C 加到整个系统的所有能级上, 这个常量在一切结果中都会被消去 —— 自然, 除了平均能量 U 增加这个常量外. 现在, 与 (9.4) 式比较, 在 (9.5) 式中整个系统的所有能级都增加了一个常量

$$\sum_s\frac{h\nu_s}{2}=\frac{h}{2}\sum_s\nu_s. \tag{9.6}$$

这确实是一个无限大的常量. 我们所能真实说的是: 如果首先引进新假设 (9.5) 直到 $s=r$ (一个大数) 为止, 而这样做时自然宣布了零点能

$$\frac{h}{2}\sum_{s=1}^{r}\nu_s$$

总是出现的, 因而不能在任何发射或吸收的实验中予以证明, 于是不管 r 取得多大, 甚或可以认为可令 $r\to\infty$, 也没有什

么改变. 至于是否允许引进这个 "无限的零点能", 是不值得烦恼的. 整个手续显然是无关紧要的事情, 只是为满足量子物理学家想象量子数不是整数, 而是半奇整数而引进的.

但是在彭桓武和玻恩的最近工作[1] 中提出了一个崭新的观点, 他们的工作是为了克服辐射理论中 (和一般地场的量子化理论中) 所产生的更严重的困难; 这些困难是在我们越出热力学平衡态而从事单个相互作用过程的量子力学研究时发生的. 彭桓武和玻恩的理论实际上能否成功地克服这些困难, 尚不能说. 这里我只打算简略地指出他们对于平衡问题的看法.

在他们的理论中, 是把两个基本不同的情况归诸 "空腔" 振子中的任何一个 (由 s 表征). (这里我用 "情况" 一词, 因为 "态" 这个名词早已经使用过了.) 它或者是完全没有激发, 当它具有的能量为零时; 或者是已经激发了, 当它具有 (9.5) 式中的任何一个能量时, 而我们可以说这时容纳有 $0, 1, 2, 3, \cdots$ 个量子或 "辐射原子" (但我们将称它的占有数是 $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \cdots$, 因为这样比较简单). 如在通常理论中一样, 量子的数目仍然是不确定的. 但是激发了的振子数目是一个预先给定的数目,

1) Born M, Peng H W. Proc. Roy. Soc. Edinb., **A62** (1944), 40–57, 90–102, 127–137 (场的量子力学 I, II, III); Peng H W. Proc. Roy. Soc., **A186** (1946), 119–147 (量子场论的发散困难及辐射反作用的严格论述). 顺便说一句, 后一篇是彭的科学博士论文 (1945); 而同一年他二人合作以关于场的量子力学与统计力学的一系列探索性工作获得爱丁堡皇家学会的麦克杜格尔–布里斯班奖. 另外说明一下, 彭于 1941. 8 至 1943. 8 曾在薛定谔领导下进行研究工作. —— 译者注

我们把它叫作 N.

理论必须重新建立起来, 但这是很简单的. 我们从 (7.1) 式开始, 和在 (7.4) 式中一样, 我们仍令

$$\mathrm{e}^{-\mu\alpha_s} = z_s, \quad \mu = \frac{1}{kT}; \tag{7.4}$$

于是

$$Z = \sum_{(n_s)} z_1^{n_1} z_2^{n_2} \cdots z_s^{n_s} \cdots . \tag{9.7}$$

新的假设允许对每一个 n_s 有

$$n_s = 0, \quad \frac{1}{2}, \quad \frac{3}{2}, \quad \frac{5}{2}, \cdots , \tag{9.8}$$

但是有附加条件, 即所有的 n_s 中只有并且恰好只有 N 个不为零.

为了应用复积分法对付这个条件, 如在以前情况中所做过的那样, 我们首先对 (9.7) 式中每一个 $n_r \neq 0$ 的那些幂 $z_r^{n_r}$, 都附加一个因子 ζ, 然后求和, 而不管附加条件. 这结果写为

$$\begin{aligned} f(\zeta) &= \prod_s (1 + \zeta z_s^{1/2} + \zeta z_s^{3/2} + \cdots) \\ &= \prod_s \left(1 + \zeta z_s^{1/2} \frac{1}{1 - z_s}\right) \\ &= \prod_s \left(1 + \frac{\zeta}{z_s^{-1/2} - z_s^{1/2}}\right) \\ &= \prod_s \left(1 + \frac{\zeta}{2\sinh(\mu\alpha_s/2)}\right) . \end{aligned} \tag{9.9}$$

我们的配分函数 Z 显然是函数 $f(\zeta)$ 中 ζ^N 的系数. 所以利用我们曾经两次详细讨论过的手续, 我们得到

$$\ln Z = -(N+1)\ln\zeta + \ln f(\zeta), \tag{9.10}$$

其中 ζ 是下列方程的实根:

$$0 = -\frac{N+1}{\zeta} + \frac{f'(\zeta)}{f(\zeta)}. \tag{9.11}$$

[在 (9.10) 式中略去了一个修正项. 如果读者愿意, 他自己可以容易地证明这点.] 由 (9.9) 的最后表达式和 (9.11) 式, 我们容易求得

$$N = \sum_s \frac{1}{\frac{2}{\zeta}\sinh\frac{\mu\alpha_s}{2} + 1} \tag{9.12}$$

其中我们略去了 "$N+1$" 中的 "1". 容易猜想到求和项的意义: 因为 N 是激发振子的数目, 故和中的每一项大概就是平均激发数 (与平均占有数 $\overline{n}_s$ 相反).

我们将计算这两个量, 不过先由后者开始, 因为我们对它比较熟悉. 考察配分函数 (9.7) 式. 其每个单项, 如我们所知, 是所有各可能态的相对概率 (每一态可能以一组数 n_s 为表征). 对于一个特殊的态 s, $\overline{n}_s$ 是由配分函数中的每一项乘以相应的 n_s, 求和, 并除以 Z 而得到的. 这可以求之如下[1]:

$$\overline{n}_s = z_s\frac{\partial \ln Z}{\partial z_s} = -\frac{1}{\mu}\frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha_s}. \tag{9.13}$$

1) 这个表达式由 (7.2) 式而来, 我们应从那里引用它.

现在对于 $\ln Z$ 我们应用 (9.10) 式. 按照 (9.11) 式, 通过 "ζ" 的隐微分没有任何贡献; 而由 (9.9) 式, 有

$$\ln f(\zeta)=\sum_s \ln\left(1+\frac{\zeta}{2\sinh(\mu\alpha_s/2)}\right). \tag{9.14}$$

所以

$$\begin{aligned}\overline{n}_s=-\frac{1}{\mu}\frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha_s}&=\frac{1}{1+\dfrac{\zeta}{2\sinh(\mu\alpha_s/2)}}\times\\ &\times\frac{\zeta}{2[\sinh(\mu\alpha_s/2)]^2}\frac{1}{2}\cosh\frac{\mu\alpha_s}{2}\\ &=\frac{1}{\dfrac{2}{\zeta}\sinh(\mu\alpha_s/2)+1}\frac{1}{2}\coth\frac{\mu\alpha_s}{2}\\ &=\frac{1}{\dfrac{2}{\zeta}\sinh(\mu\alpha_s/2)+1}\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{\mathrm{e}^{\mu\alpha_s}-1}\right).\end{aligned} \tag{9.15}$$

这个表达式具有明确的意义, 不过它的讨论稍待再说.

第 s 个振子的平均激发数 (叫它 $\overline{e}_s$), 可以从 (9.7) 式中取所有那些 $n_s\neq 0$ 的项的和并除以 Z 而得之. 因为我们所提到的这些项当 $z_s=0$ 时变为零, 而其余那些项不受影响, 所以我们有

$$\overline{e}_s=\frac{Z-Z_{(z_s=0)}}{Z}=1-\frac{Z_{(z_s=0)}}{Z}.$$

因此

$$\ln(1-\overline{e}_s)=\ln Z_{(z_s=0)}-\ln Z.$$

因为 $z_s = 0$ 意味着 $\alpha_s = \infty$, 由 (9.10) 和 (9.9) 式, 我们得

$$\ln(1 - \overline{e}_s) = -\ln\left(1 + \frac{\zeta}{2\sinh(\mu\alpha_s/2)}\right), \tag{9.16}$$

或

$$\begin{aligned}\overline{e}_s &= 1 - \frac{1}{1 + \zeta/2\sinh(\mu\alpha_s/2)} \\ &= \frac{1}{\dfrac{2}{\zeta}\sinh(\mu\alpha_s/2) + 1}.\end{aligned} \tag{9.17}$$

我们知道, 它正是 (9.12) 式中的求和项, 也正是 (9.15) 式的第一个因子.

现在, 讨论是很简单的. 激发数在形式上很像费米分布, 除 $2\sinh(\mu\alpha_s/2)$ 代替了 $\mathrm{e}^{\mu\alpha_s}$ 外, 别无差别. 如果我们希望 (9.15) 式事实上代表普朗克公式, 费米分布 $\overline{e}_s$ 必须是强简并性的, 亦即 ζ 必须很大. 按照 (9.12) 式, 取 N 很大时即是这种情况. 于是 $\overline{e}_s$ 将很接近 1, 直至某一个 $s(\approx N)$, 此时它降为零. 于是 (9.15) 式可以写成

$$\overline{n}_s = \overline{e}_s\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\mathrm{e}^{\mu\alpha_s} - 1}\right), \tag{9.18}$$

上式与普朗克分布没有显著差别, 只要 N 充分大, 以致实际上包含整个普朗克分布. (在 $s \approx N$ 附近截止的只不过是对零点能的贡献 $\dfrac{1}{2}h\nu_s$, 这样它便为有限.)

好了, 除再作一个适当的评注外, 我们暂时就谈到这里吧.

使零点能不变为无限的不是 N 的条件, 而是对于每个振子, 其 0 能级的允许进入. 为了从下面而不是从上面限制 (德

文 “nach unten, nicht nach oben”) 激发能级的总数, N 的条件是需要的. 的确, 如果以不等式, 即激发能级数 $\geqslant N$ (但 $\leqslant N$ 不行) 来代替它, 结果不变.

为了能看出这一点, 我们记住在 $f(\zeta)$ 中 ζ^N 的系数是用求

$$\zeta^{-N-1}f(\zeta) \tag{9.19}$$

的留数的方法分离出来的, 这样引导到 (9.10) 式, 并且 ζ 的值必须很大. 现在我们如果选用不等式的条件 ($\geqslant N$) 来代替, 我们必须集合所有 $N' \geqslant N$ 的那些 $\zeta^{N'}$ 项的系数. 但是为了避免第二个无限过程, 让我们集合那些 $N' < N$ 的项的系数, 并从 $f(1)$ (它是所有各项系数的总和) 中减去它们. 所以我们构成函数

$$\begin{aligned}(\zeta^{-1}+\ \zeta^{-2}+\cdots+\zeta^{-N})f(\zeta) = \\ = \zeta^{-1}\frac{1-\zeta^{-N}}{1-\zeta^{-1}}f(\zeta) = \frac{1-\zeta^{-N}}{\zeta-1}f(\zeta),\end{aligned}$$

而这时配分函数 Z 遂为

$$Z = f(1) - \frac{1}{2\pi\mathrm{i}}\oint\frac{1-\zeta^{-N}}{\zeta-1}f(\zeta)\mathrm{d}\zeta.$$

注意到被积函数在 $\zeta = 1$ 处没有奇异性 (实际上除在原点外, 没有别的奇异性); 所以我们可以选具有 $|\zeta| > 1$ 的一个圆做积分, 并且这个圆可以取得任意大. 然后, 我们把这个积分按照分子分成两个积分之和. 第一个积分, 按照柯西定理, 消去了 $f(1)$, 于是我们有

$$Z = \frac{1}{2\pi\mathrm{i}}\oint\frac{\zeta^{-N}}{\zeta-1}f(\zeta)\mathrm{d}\zeta.$$

这积分现在在 $\zeta = 1$ 处有一个奇点, 这事实无关紧要, 因为方程已经获得了, 我们只需要计算它. 我们用最速下降法来作计算. 但是当 N 是一个很大的数时, 我们知道:

(i) 鞍点将出现在 $\zeta > 1$ 处, 只要用因子 ζ^{-N-1} 代替 $\zeta^{-N}/\zeta - 1$, 则鞍点将在显著大于 1 的 ζ 值处出现;

(ii) 如果这样的话, 结果实际上将与以前相同 (这样所引起的改变简直不会比 N 改变一个单位时更大).

如果把 N 的条件全然取消, 当然就如以前一样, 我们会得到 $\zeta = 1$. 那是不允许的, 因为容易看出, 结果会与普朗克公式偏离很大.

注释. 当这本小册子首次出版时 (1946), 彭桓武和玻恩的观点是十分新近的. 从那时以来, 我有时曾想将整个第九章删除掉, 为了使读者不至于对此太认真. 但是现在我肯定地认为它会站住脚的 (没有认为这观点必定被认可), 因为它的确产生对辐射平衡概率结构的有趣洞察力, 否则不易获得的洞察力.

附录

量子力学振幅的正则分布

要确定一个热力学系统的统计熵，它的基础总是计算遵守一定限制下的排列数，或者用物理学的术语说，计算那些不同的微观态数；这些微观态对于宏观观测者来说是没有区别的，因为它们对于观测者能够观测到的那些宏观性质来说是完全一致的，在这些宏观性质中总能量通常起有卓越的作用. 在本书中，我们进行这种计算时总是采用通常的方法，它以下列假设为基础：每个系统，不管它是我们实际进行实验的大系统中的一个，或者是组成这个大系统的无数微观系统中的一个，它始终都处于具有确定能量值的状态；于是如果系统遵守量子力学规律，则它将处于它的“量子能级”序列中的一个能

级上; 而这自然是最终使我们感兴趣的唯一情形.

在第二章开始曾经提到, 这个假设正是与量子力学的基础不相容的. 然而我们在本书中仍然决定采用它, 因为它是常用的一个, 是很方便的, 并且基本上给出和一致观点相同的结果, 按照后一观点我们必须认为, 能量通常总不是确定的, 而显示某些分散; 能量值的分散在大系统中 (与能量值本身比较起来) 是相对地小的, 但是在小的系统中却常是大的. 事实上我们将看到, 对于热源内的系统, 单个系统中的能量值的分散是与按照简化观点的随时间的统计涨落大致相同.

我想在这里补充一个普遍证明, 即一致方式所给出的势力学结果, 与令每个微观系统处于其确定能级之一的方便简捷的方式所导致的结果相同. 这一点是重要的. 因为不论我们如何看待正统量子理论学家的信条, 所谓测定一个系统的能量, 我们是实际上和物理上把它 "放" 在这些能级中的一个上面, 这种信条没有证实在我们的想象中这样做是否正确, 因为对于具有不可计数的大量微观系统, 它们的能量我们并没有测量, 甚至不可能想象到测量. 从字义上说, 这会意味着一个物理过程, 即使没有观测的 "主体" 与之干扰, 也包括阵发的与速动的连续序列, 有能量包在微系统间连续转移. 认真思考起来, 这种观点除了有时可以当作方便的比喻而外, 别的什么都不是.

我们将用波函数来描述系统的状态. 这样描述的态称之为 "纯态", 以与 "混合态" 相区别, 后者的数学描述是密度矩阵. 钻牛角尖的人或许会反对采用不是由测量确定的波函数

来描述系统的状态; 但是这样就不得不全然放弃采用波函数, 因为还没有一个波函数是由测量来确定的. 我看不出在这里采用波函数有任何值得非难的地方, 而且它足够普遍地表达出我们的主要之点, 即排列数和由之推得的统计熵是能量本征值方案的直接结果; 研究一个系集对其容许能级 (或其他类似) 的可能分布, 这个通常的但未经证实的步骤是不需要的.

我们必须从头开始. 把物理模型中的统计概念与物理对象中的热力学概念等同起来, 总是包含着一些基本假设. 实验室规模的大系统的量子能级是高度简并性的. 令能量本征值 E_r 的多重数为 m_r. 我们假设, 在一个大的系统中, 能量为 E_r 的熵 S 是

$$S = k \ln m_r, \tag{A1}$$

其中 k 是玻尔兹曼常量. 这当然和我们所习惯的是完全一致的, 因为 m_r 明显是 "能量 E_r 在系统中可以分配的不同方法数". 但是对于我们现在的目的, 我们必须把它称为一个基本假设 (假设 1). 第二个假设 (假设 2) 更是冒险的, 就目前这方面来说, 它承担了 "分子混沌性" 这个古老的难题. 我们假设, 在某些情况下 (具有很小的界定不明确的永久扰动; 参看下面), 在大系统中对属于同一本征值 E_r 的 m_r 个本征函数, 它们的振幅平方或 "激发强度" 平均来说是相等的. 这个假设只要求在很广泛的意义上为有效, 即在长时间内, 对于那些 (通常是无数的) 简并性函数, 没有哪一个具有优势; 又, 它是量子力学上不变的, 并且在一种特殊情况下, 它曾给出斯塔克

效应各光谱线强度的正确结果, 在这效应中多重数很小, 而激发情况看来也要比热力学应用中更少均等.

我们现在来考察这样的情况, 即除多重数为 m_r 的能量本征值为 E_r 的系统之外, 还有多重数为 p_s 的能量本征值为 F_s 的第二个系统. 我们把两个系统耦合起来, 不过起先仅仅这样设想, 认为它们是一个系统, 我们称之为 "组合系统". 这组合系统的一般本征值

$$E_r + F_s \tag{A2}$$

至少具有多重数 $m_r p_s$; 因为 E_r 的 m_r 个本征函数中的任何一个 (暂时叫它 ψ) 乘以 F_s 的 p_s 个本征函数中的任何一个 (譬如说 ϕ), 是组合系统的本征值 $E_r + F_s$ 的本征函数. 而且, 在其任一状态中, 任何 $\phi\psi$ 这样的乘积的激发强度 (振动振幅平方的绝对值), 对于第一个系统中 E_r 的激发强度的贡献是加性的, 当然, 对于第二个系统中 F_s 的激发强度也是如此.

现在我们按下列步骤进行:

(i) 我们让这两个系统疏松地耦合, 但是仍像以前那样来描述它们, 即好像它们没有耦合一样; 这是量子力学中一直应用着的一个许可的近似;

(ii) 我们让组合系统处于本征值为

$$E = E_r + F_s \tag{A3}$$

的状态;

(iii) 我们把第二个系统取得很大 (热源!), 使在给定能量 E 下, 对于任一个 E_r 总有一个 F_s 满足 (A3). 所以能量本征

值为 E 的状态的多重数是

$$\sum_r m_r p_s, \tag{A4}$$

其中是对所有 r 求和, 而 s 是满足条件 (A3) 的指标. (严格地说, 我们应该对 E_r 加上一个上限; 但是在热源很大的极限条件下, 这变成无关紧要.)

把第二个假设应用到组合系统, 能量各为 $E_1, E_2, E_3, \cdots, E_r, \cdots$ 的那些本征振动的总激发强度, 其相互间具有下列乘积的比值:

$$m_1 p_{s'}, \quad m_2 p_{s''}, \quad m_3 p_{s'''}, \cdots, \quad m_r p_s, \cdots, \tag{A5}$$

我希望上式中的记法是不含糊的. 这样, 这些乘积也表明第一系统中各个 E_r 的相对激发强度. 又根据我们的第一个假设, 有

$$k \ln p_s = S(F_s) = S(E - E_r), \tag{A6}$$

其中 S 是热源的熵, 它是热源能量的函数. 因为 E_r 可以认为比 E 小得多, 所以

$$k \ln p_s = S(E) - \frac{\partial S}{\partial E} E_r = S(E) - \frac{E_r}{T}, \tag{A7}$$

其中 T 是温度. 所以

$$m_r p_s = m_r \mathrm{e}^{-E_r/kT} \cdot \mathrm{e}^{S(E)/k}. \tag{A8}$$

最后的一个因子与 E_r 无关, 可以取消, 因为我们只讨论比值. 绝对值是归一化的问题, 对于单独第一个系统的所有振幅平方的绝对值的和, 通常都归一化为 1.

于是我们得到, 对于处于热源温度为 T 的系统 (E_r), 不论它是一个大系统还是小系统, 振幅平方间的分布恰是正则的, 正如通常的处理方法中用来表示系统处于这个或那个能级的概率分布一样. 的确, 拘泥于量子力学正统信条的人在这两种表述之间找不出什么差别, 因为对于他来说, 如果他去测量系统的能量, 振幅平方恰好表示系统处于该能级的概率; 而如果他不去测量, 于是他这样说, 这不关他的事. 后一态度是我所不能同意的. 在具体实验的理论分析中, 我们通常都必须考虑大量的物理数据, 这些数据在那个特殊实验中并不从属于一个测量过程.

兹举例说明这里所主张的 (关于基本假设的) 思想方法更为简明. 设均匀温度的厚壁空腔中的电磁辐射是我们的系统 (E_r). 我们将会发现, 黑体辐射的普朗克公式可以简单地导出, 只要对每一个 " 辐射振子" (即空腔的经典本征振动) 给予量子振子的众知的等距能级, 并考虑到整个 "辐射体" 的能级是由振子能级的各种组合相加所组成. 我说, 仅仅这能级结构是需要的和有关系的。我们并不需要通常所作的更细致的假设, 即各个辐射振子总是携有整数个量子 $h\nu$, 或者如有时说的, 总是有整数个特殊光子处于各个辐射振子所指示的状态中. 光子或者 "辐射能包" 的概念——除本征值谱结构的基本看法之外——至少对于统计热力学的目的来说, 已成为不必要的概念.

在 "正则分布" (A8) 的推导中有一个前后矛盾, 这就是我们假设组合系统 (热源 + 所考虑的系统) 具有确定的能量

E. 我们的推导是按老样子进行的, 即从一个大系统的 "微正则分布" 开始, 得出它的一个小部分的正则分布, 这小部分与其余部分是疏松耦合着的. 我并不认为这传统的矛盾是很严重的. 很明显, 复合系统的适度陡削分布 (例如, 正则分布) 会导致相同结果.

从振幅的正则分布 (A8) 可以导出系统的全部热力学. 欲把 "外功" 包含进去, 我们必须让能级 E_r 依赖于可观测的参量, 如在正文第 14 页以下所解释过的那样. 我们不需要在这里重复, 但是我希望指出, 关于大系统的基本假设 (A1) 可以由结果而逆溯其为正确; 如果不能证明其为正确的话, 至少也证明了这个假设与 (A8) 所得到的结果相一致. 能量的平均值是

$$\overline{E}_r = \frac{\sum E_r m_r \mathrm{e}^{-E_r/kT}}{\sum m_r \mathrm{e}^{-E_r/kT}} = kT^2 \frac{\mathrm{d}\ln Z}{\mathrm{d}T}, \tag{A9}$$

其中

$$Z = \sum m_r \mathrm{e}^{-E_r/kT} \tag{A10}$$

是配分函数. 于是

$$\overline{E}_r \mathrm{d}T = kT^2 \mathrm{d}\ln Z,$$

或者

$$-\mathrm{d}\left(\frac{\overline{E}_r}{T}\right) + \frac{\mathrm{d}\overline{E}_r}{T} = k\mathrm{d}\ln Z,$$

最后得到

$$\mathrm{d}\overline{E}_r = T\mathrm{d}\left(\frac{\overline{E}_r}{T} + k\ln Z\right). \tag{A11}$$

所以, 若令我们的系统的熵 S 为

$$S = \frac{\overline{E}_r}{T} + k \ln Z = k \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}(T \ln Z), \tag{A12}$$

就前后一致了. 如果系统很大, 则配分函数可以用它的最大项来代替, 因而 $\overline{E}_r$ 以 "极大项" E_r 来代替. 于是从 (A10) 式和 (A12) 式的第一个方程——指标 r 现在指最大项——我们得到

$$S = k \ln m_r, \tag{A13}$$

它与 (A1) 式是一致的. 另一方面, 对于给定温度 T, (A10) 式中的最大项是由一般项 "对 r" 微分, 并把结果等于零而确定的:

$$\mathrm{d} \ln m_r - \frac{1}{kT} \mathrm{d}E_r = 0,$$

或者

$$\mathrm{d}E_r = T \mathrm{d}(k \ln m_r). \tag{A14}$$

这结果在热力学上与 (A13) 式一致, 而且这一点是很有意义的. 因为两个增量间的关系 (A14) 式对于最大项附近的每个温度 T 都有效. 所以当最大项由于 T 的改变而移动时, (A14) 式对于实际增量也必然有效.

译者后记

高等教育出版社组织翻译“诺贝尔物理学奖获得者著作选译”这个出版项目，其中包括多部有关基础课程的，薛定谔的《统计热力学》也在内. 这些科学大师们治学严谨，远见卓识，其著作各具特色，远非一般教材可比. 虽然大部分是几十年前出版过的，我认为现在重新出版，仍具有重要意义.

薛定谔的这本书最初是作者 1944 年 1 月至 3 月在爱尔兰都柏林高级研究院理论物理所的研究班讲座上的讲演稿，迄今已七十年，原中译本也已是半世纪前出版的. 几十年来，统计物理有了巨大发展，但该书所阐述的基本原理以及内容和方法仍是该门课程的牢靠基础. 但本书不是入门教材，其目的是发展一种简单而统一的标准方法，主要关注普遍步骤，对这些极关重要之点，予以详加论述，而对多数课本中的常见论题，讨论得非常精简. 其次，还对当时关注的论题，如辐射问

题中提及彭桓武和玻恩当时研究工作中提出的崭新观点, 并结合平衡问题进行讨论, 这种科学敏感性值得学习. 最后, 这次提供的英文原本是多佛 (Dover) 出版社 1989 年重印出版的, 这也说明近年来对此书仍有需求.

借这次重新出版之机, 对原译本进行了全面修订, 主要涉及以下几方面. 首先是按照全国科学技术名词审定委员会公布的物理学名词以及其他相关名词 (主要参考: 赵凯华主编,《英汉物理学词汇》, 北大出版社, 2002.), 对全书的科技名词统一规范化. 同时按国际规定对于原本中使用不当的主要符号进行了改正或于译者注中说明其差异, 以免混淆. 还有就是仔细认真地对照原文再对译文多处字斟句酌. 反复推敲进行修改, 并改正了个别误译和模糊不清之处, 以期更贴近原文. 再者, 这次增加了一些译者注, 希望对读者有所帮助.

值此即将迎来彭桓武先生百年诞辰之际, 谨以此新译本献给我国这位 "两弹一星功勋科学家". 译者 20 世纪 60 年代曾在彭先生领导下进行研究工作, 后来又于世纪之交前后协助先生整理出版过两本著作.

最后, 对这个项目的主持人高等教育出版社自然科学学术著作分社王超编辑的热情支持和提供的方便表示衷心的感谢.

徐锡申　北京应用物理与计算数学研究所

2013 年 4 月于北京

本书最初是薛定谔1944年1月至3月在爱尔兰都柏林高级研究院理论物理所的研究班讲座上的讲演稿，迄今已70年。几十年来，统计物理有了巨大发展，但本书所阐述的基本原理以及内容和方法仍是该门课程的牢靠基础。本书不是入门教材，其目的是发展一种简单而统一的标准方法，论述统计力学的基本问题。作者对一般书中常见的论题，讨论得比较精简，而对通常被忽略的极关重要之点，则讨论得十分详细，同时把主要的注意力放在普遍步骤上，而以例子作为说明。

本书可供大专院校物理系、化学系师生和有关科技工作者参考。

ISBN 978-7-04-039141-1

9 787040 391411 >

定价 39.00元

学科类别：物理

本书微博：weibo.com/wangchaohep

本书微信：ldjjhwx

academic.hep.com.cn