统计力学笔记

陶洋 杨春雨

千淘万漉虽辛苦，淘尽黄沙始到金。

USTC

千淘万漉虽辛苦，淘尽黄沙始到金。

Art. No 20603
ISBN 206–03–2023–01–1
Edition 1.0

Cover design by TsTEXtbook

Published by USTC
Printed in Hefei

目录

1. 磁学系统的相变 I

1.1 Introduction

1.1.1 问题背景

前面我们所了解的统计力学，大多数处于下面的范式之中

1. 首先计算体系的能谱，对于给定的某一个态 v，求解 E_v，v 在经典力学中指的是相空间中的点，在量子力学中指的是离散的微观态。
2. 然后计算配分函数，比如对于正则系综，有

$$Q = \sum_{v} e^{-\beta E_v} \tag{1.1.1}$$

3. 最后利用热力学的有关理论关联到具体的宏观热力学性质。比如常见的热力学函数

$$F = -kT \ln Q \mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N \tag{1.1.2}$$

实际应用中，这一套理论存在两大问题：E_v 求解困难；Q 计算困难。此外，我们前面一段时间所讨论的系统都是无相互作用的，这个情况显然也是过于理想化的。从本章开始我们将致力于研究有相互作用的复杂体系。

相变，就是显著的相互作用带来的结果。

1.1.2 PVT 系统和 HMT 系统

本章中我们主要讨论磁学系统的相变，这个体系相对陌生，因此我们首先将其和我们较为熟悉的热力学系统的相变类比，我们可以发现两者有许多相似之处。

首先看最经典的 $p-T$ 相图，在给定压强下，

1.1.3 Ising 模型和磁学热力学

我们使用 Ising 模型来描述磁学系统。如图1.1首先建立一个二维晶格，每个格子上有一个自旋，自旋 s_i 的取值只有 ± 1，于是体系的微观态等价于 $\{s_i\}$。

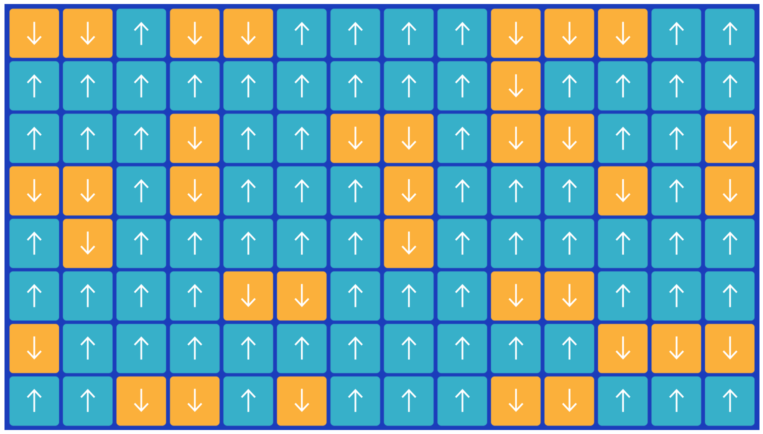

图 1.1: Ising 模型

我们依旧按照之前的范式来求解这个问题。首先我们尝试获得体系的能谱，但是我们并不求解薛定谔方程，而是直接给出模型化的能量：

$$E_v = -\sum_{i=1}^{N} H\mu s_i - J \sum_{ij}^{\prime} s_i s_j \tag{1.1.3}$$

其中 $-\sum_{i=1}^{N} H\mu s_i$ 表示的是粒子在外场中的能量，而 $-J\sum_{ij}^{\prime} s_i s_j$ 表示的是邻近自旋的相互作用。体系对应的磁矩为

$$M_v = \left(\sum_{i=1}^{N} s_i\right)\mu \tag{1.1.4}$$

然后写出体系的配分函数为

$$Q(N,B,H) = \sum_{v} e^{-\beta E_v} \tag{1.1.5}$$

当然这里的配分函数其实不是正则配分函数，具体的细节我们需要慢慢展开。

类比前面的热力学结论，我们可以建立磁学系统的热力学关系（我们考虑的均为 N 不变的情形）如表1.1。

从表1.1中，我们还可以发现

$$M = -\left(\frac{\partial G(T,H)}{\partial H}\right)_T \tag{1.1.6}$$

再回过头来看前面的配分函数，有

$$Q(N,\beta,H) = \sum_{\{s_i\}} \exp(\beta\mu H \sum_{i} s_i + \beta J \sum_{ij}^{\prime} s_i s_j) \tag{1.1.7}$$

表 1.1: 磁学系统和热力学系统的对比

PVT 系统	HMT 系统
$\mathrm{d}U = đQ - đW$	$\mathrm{d}U = đQ - đW$
$= đQ - p\mathrm{d}V$	$= đQ + H\mathrm{d}M$
$= T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$	$= T\mathrm{d}S + H\mathrm{d}M$
$F(T,V) = U(S,N) - TS$	$F(T,M) = U(S,M) - TS$
$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V$	$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T + H\mathrm{d}M$
$G(T,p) = F(T,V) + pV$	$G(T,H) = F(T,M) - HM$
$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p$	$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T - M\mathrm{d}H$

现在我们从这个配分函数出发，开始构建统计热力学关系。显然有

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial(\beta H)}\right)_\beta = \sum_{\{s_i\}}\left(\mu\sum_{i=1}^N s_i\right)\exp(\beta\mu H\sum_i s_i + \beta J\sum_{ij}{}' s_i s_j) \tag{1.1.8}$$

于是

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial(\beta H)}\right)_\beta = \frac{1}{Q}\left(\frac{\partial Q}{\partial(\beta H)}\right)_\beta = \left\langle \mu\sum_{i=1}^N s_i\right\rangle = M = -\left(\frac{\partial G(T,H)}{\partial H}\right)_T \tag{1.1.9}$$

因此

$$G(T,H) = -k_B T\ln Q(N,\beta,H) \tag{1.1.10}$$

除了 G 之外，还有一些常用的热力学量

Definition 1.1 (响应函数 χ_T)

$$\begin{aligned}\chi_T &= \frac{1}{N}\left(\frac{\partial M}{\partial(\beta H)}\right)_{beta} = \frac{1}{N}\left(\frac{\partial^2\ln Q}{\partial(\beta H)^2}\right)_\beta \\ &= \frac{1}{N}\left(\frac{1}{Q}\left(\frac{\partial^2 Q}{\partial(\beta H)^2}\right)_\beta - \frac{1}{Q^2}\left(\frac{\partial Q}{\partial(\beta H)}\right)_\beta\right)^2 \\ &= \frac{1}{N}\left[\langle M^2\rangle - \langle M\rangle^2\right] \\ &= \frac{1}{N}\langle\Delta M^2\rangle\end{aligned} \tag{1.1.11}$$

Definition 1.2 (**等场热容** C_H)

$$\begin{aligned}
C_H &= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_H = -\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_H = \left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial(\beta G)}{\partial \beta}\right)_H \\
&= \left(\frac{\partial}{\partial T}\left[G+\beta\frac{\partial G}{\partial \beta}\right]\right)_H = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_H - \frac{1}{kT^2}\left(\frac{\partial G}{\partial \beta}\right)_H + \beta\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial G}{\partial \beta}\right)_H \\
&= 2\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_H - \beta\frac{\partial}{\partial T}\left(kT^2\frac{\partial G}{\partial T}\right)_H = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_H \\
&= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H
\end{aligned} \tag{1.1.12}$$

1.2 相变现象

到目前为止，我们已经基本掌握了分析相变问题的理论基础，包括 Ising 模型和磁学热力学。现在我们尝试对真实的相变进行具体的分析。

我们这里讨论的都是外磁场 $H = 0$ 的情形。

Ising 模型中的能量为

$$E_v = -\sum_{i=1}^{N} H\mu s_i - \sum_{i,j}{}' J_{ij}s_is_j \tag{1.2.1}$$

当 $J > 0$ 的时候，能量上非常有利于邻近方向的自旋取向一致，不过同时也会带来熵的下降。

对于一维的 Ising 模型，其不可能发生相变，因为无序态永远比有序态要来的稳定。

当我们仔细思考 Ising 模型的时候，会发现存在如下的矛盾：当 $H = 0$ 的时候，体系中 $\uparrow$ 和 $\downarrow$ 是完全对称的两者的概率应该完全相同。

1.3 Ising 模型的解析解

我们这里的求解只针对于一维周期链 $H = 0$ 的情形。

1.3.1 Bond 近似法

$H = 0$ 的时候，体系的能量为

$$E_v = -J\sum_{i=1}^{N} s_is_{i+1} \tag{1.3.1}$$

其中 $s_{N+1} = s_1$。定义 Bond 为

$$b_i = s_is_{i+1} = \pm 1 \tag{1.3.2}$$

唯一的约束条件为

$$\prod_i b_i = 1 \tag{1.3.3}$$

忽略上述约束，就有

$$
\begin{aligned}
Q(N,\beta,0) &\approx \sum_{\{b_i\}} \exp(-\beta J \sum_{i=1}^{N} b_i) = \left(\sum_{b_i} \exp(\beta J b_i)\right)^N \\
&= (2\cosh(\beta J))^N = (2\cosh k)^N
\end{aligned} \tag{1.3.4}
$$

其中 $k = \beta J$

1.3.2 转移矩阵法

对于配分函数 Q，显然有

$$
\begin{aligned}
Q(N,\beta,0) &= \sum_{\{s_i\}} \exp(-\beta J(s_1 s_2 + s_2 s_3 + \cdots + s_N s_1)) \\
&= \sum_{\{s_i\}} T(s_1,s_2) T(s_2,s_3) \cdots T(s_N s_1)
\end{aligned} \tag{1.3.5}
$$

定义转移矩阵为

$$
\tilde{I} = \begin{pmatrix} T(1,1) & T(1,-1) \\ T(-1,1) & T(-1,-1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^k & e^{-k} \\ e^{-k} & e^k \end{pmatrix} \tag{1.3.6}
$$

并且有 $\tilde{I}_{s_i s_j} = T(s_i,s_j)$，$s_i, s_j = \pm 1$，且

$$
\tilde{I}^2_{s_i s_k} = \sum_j \tilde{I}_{s_i s_j} \tilde{I}_{s_j s_k} \tag{1.3.7}
$$

1.3.3 热力学分析

1.4 习题

2. 磁学系统的相变 II

2.1 关联函数

2.2 平均场理论

2.3 重整化群方法

2.4 习题

3. 相图

3.1 van der Waals 方程和气液相变

3.2 两组分系统

3.3 固液混合物

3.4 习题

4. 相变的朗道唯象理论

5. 经典流体

5.1 Introduction

本章中我们的研究对象是常温常压下的液体、气体。我们主要关注他们在平衡态下的几何结构，而不关心它们的电子结构。区别于结构化学和应用量子化学中关系的 B-O 近似下的电子结构问题。本章我们主要关注于原子核坐标 $\{\vec{R}_A\}$ 以及其他平衡态热力学性质。

在统计力学中，已知 N 个原子和它们之间的相互作用，想要获得各种平衡态的热力学性质，最自然的想法是求体系的配分函数。

$$Q=\sum_{v} e^{-\beta E_v} \tag{5.1.1}$$

在 B-O 近似下，上式可以写成

$$Q=\sum_{\{R\}}\left(\sum_{\{r\}} e^{-\beta E_r(R)}\right)=\sum_{\{R\}} e^{-\beta \tilde{E}(\{R\})} \tag{5.1.2}$$

其中 $\tilde{E}(\{R\})$ 为所有电子态 $\{r\}$ 加权平均下的核与核之间的有效相互作用。其完全依赖于核的坐标 $\{R\}$ 和温度。上述通过平均化去除电子的自由度的方法被称为粗粒化。

本章要讨论的就是在使用量子力学方法消去了电子的自由度之后，在常温常压下使用经典描述来处理剩下的 $\{R\}$ 和 $\tilde{E}(\{R\})$。

在前面的讨论中，我们已经说明了使用经典近似的条件是重粒子、高温。如果我们想要不考虑量子效应，就要求

$$d \gg \Lambda, \quad \Lambda=\frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \tag{5.1.3}$$

也即

$$\frac{n}{n_Q} \ll 1 \tag{5.1.4}$$

我们以常温常压下的水为例，其数密度为

$$n=\frac{N_A\rho}{M}=3.35\times 10^{28} m^{-3} \tag{5.1.5}$$

而其 quantum density 为

$$n_Q = \frac{1}{\Lambda_B^3} = 3.35 \times 10^{24} m^{-3} \tag{5.1.6}$$

满足 $n/n_Q \gg 1$。所以经典近似是合理的。

5.2 经典配分函数

5.2.1 相空间和经典配分函数

5.2.2 一些经典性质

5.3 约化分布函数

5.4 对关联函数和热力学性质求解

5.5 习题