

统计物理

Qixuan Fang

山东大学物理学院

January 5, 2023

目录 I

1 系综理论

- 孤立系统：微正则系综
- 等温系统：正则系综
- 巨正则系综
- 量子统计
- 最大熵原理
- 热力学变分方法

2 平均场和 Landau 理论

- Ising 模型的平均场理论
- Bragg-Williams 近似

目录 II

- Bethe 近似
- 平均场理论下的临界行为
- Ising 链的精确解
- Landau 相变理论
- 对称性分析
- 三相临界点的 Landau 理论
- 涨落的 Landau-Ginzburg 理论

3

参考文献

现代平衡态统计物理的一个很重要的理论即是系综理论，本章是从统计力学的基本定律出发而非从微观的动力学角度来介绍。首先介绍孤立系统给出的微正则系统的概念，给出热力学熵的定义。随后引入和外界进行热交换的系统，从而引入正则系综，并给出热力学量的涨落。随后是同外界有粒子数交换的系统，给出了巨正则系综的概念。上述情况构成了经典系综理论，而在量子力学出现之后，随即进行的修正即为量子统计。最后，给出信息论中的熵的探讨和一些变分的方法。

孤立系统：微正则系统

考虑一个自由度是 $3N$ 的系统，相空间中的坐标是：

$$x = (q_1, \dots, q_j, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_j, \dots, p_{3N}) \quad (1)$$

现在考虑这样的系统是限制在理想表面的体积为 V 的空间中的 N 个粒子，且系统不存在和外界的任何热交换和物质交换. 考虑这样一个动力系统的守恒量，也即运动积分. 通常而言，这样的系统中最常用的运动积分即是系统的能量 E . 如果系统完全可积，那么系统的运动可由 $6N$ 个常数来描述，但是一般而言这样的系统并非完全可积的，运动积分的数量有限，但是除能量外，总动量和总角动量也是常用的运动积分. 如果通过选择一定的参考系使总动量和总角动量是 0，则能量是最合适的用于描述系统状态的守恒量.

孤立系统：微正则系综

在一个 $6N$ 维的相空间中，若系统的能量为 E ，则系统被限制在一个由：

$$H(x) = E \quad (2)$$

的 $(6N - 1)$ 维超曲面上，记该曲面为等能面 $\Gamma(E)$. 相空间中的坐标 x 的分量满足哈密顿方程：

$$\begin{cases} \dot{p}_j = -\frac{\partial H}{\partial q_j} \\ \dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j} \end{cases} \quad (3)$$

孤立系统：微正则系统

对于处于平衡态中的系统，系统的宏观性质不应当随着时间变化. 获得系统的宏观性质的方法是在 $0 < t < t_0 + \tau$ 的时间内对系统进行测量. 在同一时间段内，系统状态在相空间的代表点会覆盖等能面 $\Gamma(E)$ 的一些部分，若研究的宏观量的瞬时值为 $\varphi(x(t))$ ，则测量结果：

$$\langle \varphi \rangle = \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0 + \tau} \varphi(x(t)) dt \quad (4)$$

通常来说，很难获得详细的 $x(t)$ ，但是可以获得一定时间内等能面上的平均值. 介绍一下遍历假说：

遍历假说

在足够长时间间隔 τ 中，相空间点 $x(t)$ 在等能面 $\Gamma(E)$ 上所有区域出现的时间间隔相等.

孤立系统：微正则系统

遍历假说并非显而易见的，在一般的条件下，各态遍历假说缺乏严格的验证. 在任何情况下，测量时间和遍历系统等能面上说有状态所需的时间之间并没有明显联系. 事实上，测量时间不必很长，对于某种宏观量的瞬时测量已经包含了系统各个自由度的平均贡献.

导出统计力学的另一个假设是混合假设. 也就是说在等能面上的紧凑的初始状态分布将很快演化成复杂的，弥散在整个等能面上的分布状态，但其在相空间中的体积是不变的，这由刘维尔定理得到. 对于一个完全孤立的系统讨论混合意义不大. 然而，由于 $x(t)$ 对初值条件的敏感性，外界很小的噪声将对不完全孤立系统的轨迹产生很大的影响，从而产生混合的效果.

孤立系统：微正则系综

现在直接假定测量的时间平均值 (4) 可由等能面 $\Gamma(E)$ 上的平均值代替. 一个统计系综可以形象地视作一个系统在不同时刻的状态的合集. 可以通过系综中的系统占据相空间点 x 的概率密度 $\rho(x)$ 来描述该系综, 可观测量的平均值为:

$$\langle \varphi \rangle = \int \rho(x) \varphi(x) d^{6N}x \quad (5)$$

积分区间遍及整个 $6N$ 维相空间. 在讨论能量为 E 的封闭经典系统这一特殊情况, 有:

$$\rho(x) = C \delta(H(x) - E) \quad (6)$$

其中 C 是归一化系数.

孤立系统：微正则系综

在微正则系综中熵 S 具有重要意义. 为得到熵的合理定义, 使之可以推广到量子系, 并可以应用到半经典系统, 对微正则系综稍作推广. 假设所有满足下述条件的相空间点 x 都是等概率出现的:

$$E < H(x) < E + \delta E \quad (7)$$

这与前面把能量限制在等能面 $\Gamma(E)$ 中的讨论不同. 首先考虑一个由可分辨的粒子构成的系统, 例如一块理想晶体或一条高分子链, 其中的粒子可以根据其在晶格或链上的位置加以区分. 定义 Ω 为:

$$\Omega(E) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int_{E \leq H(x) \leq E + \delta E} d^{6N}x \quad (8)$$

孤立系统：微正则系统

Ω 正比于满足 (7) 的相空间体积. 则系统的熵 $S(E)$ 可以定义为:

$$S(E) = k_B \ln \Omega(E) \quad (9)$$

积分号前的系数是为了使 $\Omega(E)$ 为无量纲量, 需要引入量纲为 [作用量] $^{-3N}$ 的常数因子. 在纯经典情况下, 这个常数的选取是任意的. 为了同 Bohr-Sommerfeld 的半经典理论相联系, 将该值选择为 $(2\pi\hbar)^{-3N}$. 原因是: 单自由度体系的量子化条件是 $\oint p dq = r h$, 其中 r 是整数.

孤立系统：微正则系统

当相空间体积 $W = \int_W dp dq$ 足够大时，能级的不连续性可以忽略，则平均而言相空间包含的量子态数目为 $\frac{W}{2\pi\hbar}$. 这一结论可以简单且直观地推广到多自由度体系中，体积为：

$$\int_W dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} \quad (10)$$

中所包含的平均状态数为 $\frac{W}{(2\pi\hbar)^{3N}}$.

对于全同粒子，系统的微观状态数则是：

$$\Omega(E) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int_{E \leq H(x) \leq E + \delta E} d^{6N}x \quad (11)$$

熵仍由式 (9) 给出.

孤立系统：微正则系综

严格地讲，在纯经典系统中， δE 的容限并不是必要的. 对于一个很大的量子系统，尽管能级是离散的，但是能级间距很小，可以看做准连续的，因而引入 δE 可以是得到连续状态数 $\Omega(E)$ 的函数. 但在热力学极限 $N \rightarrow \infty$ 下， δE 的容限可以忽略，即要求 $E/N < \delta E \ll E$ ，下面给出单原子理想气体系统为例说明.

孤立系统：微正则系统

例 (单原子理想气体)

对 N 个粒子组成的单原子理想气体，哈密顿量：

$$H = \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2m} = E \quad (12)$$

等式 $\sum_j p_j^2 = 2mE$ 确定了半径为 $\sqrt{2mE}$ 的 $3N$ 维球体的表面. 若 $\delta E \ll E$, 则有:

$$\Omega(E, V, N) = \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} A_{3N} \left[\sqrt{2mE} \right] \frac{m\delta E}{\sqrt{2mE}} \quad (13)$$

其中:

孤立系统：微正则系统

例 (单原子理想气体)

$$A_n(r) = \frac{2\pi^{\frac{n}{2}} r^{n-1}}{\Gamma(\frac{n}{2})} \quad (14)$$

为半径为 r 的 n 维球体的表面积, $\Gamma(n) = (n-1)!$. 由此可得:

$$\Omega(E, V, N) = \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \frac{(2m\pi E)^{\frac{3N}{2}}}{(\frac{3N}{2} - 1)!} \frac{\delta E}{E} \quad (15)$$

若 $|\ln(\delta E/E)| \ll N$, 利用 Stirling 近似, 得到:

$$S(E, V, N) = Nk_B \ln \frac{V}{N} + \frac{3N}{2} k_B \ln \frac{mE}{3N\pi\hbar^2} + \frac{5N}{2} k_B \quad (16)$$

该表达式与 δE 无关.

孤立系统：微正则系统

通过上述讨论可以得到，当 δE 选定时，熵是一个广延量；也就是说，当单位体积内的粒子数不变且能量正比于粒子数总数 N 时，在 $N \rightarrow \infty$ 的热力学极限下， $S \propto N$. 理想气体的熵表达式 (16) 称为 Sackur-Tetrode 公式.

考虑热力学的联系，对于体积为 V ，粒子数为 N 的系统，熵的微分是：

$$dS(E, V, N) = \frac{dE}{T} + \frac{PdV}{T} - \frac{\mu dN}{T} \quad (17)$$

得到微正则系统的熵后，可以定义温度，压强和化学势：

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{N, V}, \quad \mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V}, \quad P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N, E} \quad (18)$$

孤立系统：微正则系统

例 (单原子理想气体)

在经典理想气体中，按照前述定义的热力学量：

$$E = \frac{3}{2} N k_B T \quad (19)$$

$$PV = N k_B T \quad (20)$$

$$\mu = k_B T \ln \left[\frac{N \lambda^3}{V} \right] \quad (21)$$

其中：

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}} \quad (22)$$

具有长度量纲，称为热波长。

孤立系统：微正则系统

在 $N \rightarrow \infty$ 的极限下，变量 T , P , μ 与系统的尺寸无关，是强度量。

正则系统

对于一个系统，若在极限 $N \rightarrow \infty$ 或 $N/V = \text{const}$ 时，能量和熵是广延量， T , P , μ 是强度量，则认为该系统是正则系统。

例如：理想气体系统是正则系统。所有电中性系统都是正则系统。也有些并非正则系统的例子，如通过引力自我约束的系统，具有宏观净电荷的系统。正则热力学系统的一个重要性质是满足 Gibbs-Duhem 方程：

$$E(S, \{x_i\}, \{N_j\}) = TS + \sum_i X_i x_i + \sum_j \mu_j N_j \quad (23)$$

其中 X_i 和 x_i 分别是广义力和广义坐标。

等温系统：正则系综

上述讨论是在一个孤立系统中进行的，没有与外界的物质能量交换. 现在考虑两个可以互相传递能量的系统，并假设这两个子系统组成的大系统与外界仍是绝热的. 子系统之间和外界与系统之间都无法进行物质交换，因而对每个子系统，其粒子数 N_i 和体积 V_i 都是确定的 ($i=1,2$). 现在假定总能量是常数，并且两个子系统之间的相互作用足够弱，故有：

$$E = E_1 + E_2 \quad (24)$$

其中 E_1, E_2 为子系统能量.

等温系统：正则系综

考虑 δE 的容限合适，使统计权重 $\Omega_1, \Omega_2, \Omega$ 正比于 δE ，则有：

$$\Omega(E) = \int_{E < E_T < E + \delta E} \frac{dE_T}{\delta E} \int_{-\infty}^{E_T} \frac{dE_1}{\delta E} \Omega_2(E_T - E_1) \Omega_1(E_1) \quad (25)$$

若子系统足够大，则 $\Omega_2(E_T - E_1) \Omega_1(E_1)$ 将是 E_1 的尖峰函数。 Ω_1 和 Ω_2 分别是 E_1 和 $E_T - E_1$ 的快速增长函数（可以通过理想气体为例说明，见式 (15)）。而熵又是随着统计权重的单调递增函数，则乘积 $\Omega_1 \Omega_2$ 在熵：

$$S(E, E_1) = S_1(E_1) + S(E - E_1) \quad (26)$$

取最大时达到最大值。

等温系统：正则系综

则对于 E_1 ，其最概然值应该满足下式时取得：

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \frac{\partial E_2}{\partial E_1} = 0 \quad (27)$$

因为 $\frac{\partial E_2}{\partial E_1} = -1$ ，利用式 (18)，得到：

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0 \quad (28)$$

或者 $T = T_1 = T_2$. 因此能量在两子系统之间的最概然分配对应两子系统温度相等的情况. 这正是热力学第零定律的基础，由系综概念可以自然得到.

等温系统：正则系综

为建立一个正则系综，仍考虑两个热接触的子系统，各子系统的体积的粒子数均为定值. 现、假设子系统 2 远大于子系统 1，则子系统 1 的能量位于 E_1 到 $E_1 + dE_1$ 之间的概率 $p_c(E_1)dE_1$ 为：

$$p_c(E_1)dE_1 = \frac{\Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1)dE_1}{\int \Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1)dE_1} \quad (29)$$

由熵的定义：

$$\Omega_2(E - E_1) = e^{\frac{S_2(E - E_1)}{k_B}} \quad (30)$$

由于 $E_1 \ll E$ ，可以将 S_2 展开成 Taylor 级数：

$$S_2(E - E_1) = S_2(E) - E_1 \frac{\partial S_2}{\partial E} + \frac{1}{2} E_1^2 \frac{\partial^2 S_2}{\partial E^2} + \dots \quad (31)$$

等温系统：正则系综

设大系统的温度为 T ，则有：

$$\frac{\partial S_2}{\partial E} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial^2 S_2}{\partial E^2} = \frac{\partial(1/T)}{\partial E} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial E} \right)_{V_2, N_2} = -\frac{1}{T^2 C_2} \quad (32)$$

其中 C_2 为子系统 2 在体积和粒子数不变时的热容. 由于第二个子系统远远大于第一个子系统，所有 $E_1 \ll C_2 T$ ，则可得：

$$\Omega_2(E - E_1) = \text{const.} e^{-\frac{E_1}{k_B T}} \quad (33)$$

记 $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ，则式 (29) 可以改写为：

$$p_c(E_1) = \frac{1}{\delta E Z_C} \Omega_1(E_1) e^{-\beta E_1} \quad (34)$$

等温系统：正则系综

概率密度 $p_c(E_1)$ 称为正则分布，其中归一化系数：

$$Z_C = \int \frac{dE_1}{\delta E} \Omega_1(E_1) e^{-\beta E_1} \quad (35)$$

称为正则配分函数. 相较于微正则分布，正则分布应用起来往往更加方便. 在微正则分布处理有确定能量的系统，其 T , P , μ 是导出量. 而对正则系综，系统具有确定的温度. 自由能：

$$F = E - TS \quad (36)$$

根据式 (17)，可以得到：

$$dF = dE - TdS - SdT = \mu dN - PdV - SdT \quad (37)$$

等温系统：正则系综

在统计力学中，自由能的定义为：

$$F = -k_B T \ln Z_C \quad (38)$$

下面将证明，在系统足够大时，式 (36) 和式 (38) 是等价的. 式 (36) 给出的自由能是：

$$F = \langle E \rangle - T \langle S \rangle \quad (39)$$

其中 $\langle E \rangle$ 和 $\langle S \rangle$ 给出 E , S 的最概然值. 将配分函数改写为：

$$\begin{aligned} Z_C &= \int \frac{dE}{\delta E} \Omega(E, V, N) e^{-\frac{E}{k_B T}} \\ &= \int \frac{dE}{\delta E} e^{-\frac{1}{k_B} \left[\frac{E}{T} - S(E, V, N) \right]} \end{aligned} \quad (40)$$

等温系统：正则系综

若系统足够大，则系统能量很大可能在最概然值 $\langle E \rangle$ 附近，而 $\langle E \rangle$ 满足方程：

$$-\frac{1}{k_B} \left[\frac{\langle E \rangle}{T} - S(\langle E \rangle, V, N) \right] = \text{maximum} \quad (41)$$

将指数函数在极大值 $\langle E \rangle$ 处展开，得到：

$$-\frac{1}{k_B} \left(\frac{E}{T} - S \right) = -\frac{1}{k_B} \left(\frac{\langle E \rangle}{T} - \langle S \rangle \right) + \frac{1}{2k_B} (E - \langle E \rangle)^2 \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \Big|_{E=\langle E \rangle} + \dots \quad (42)$$

利用式 (35)，可以得到：

$$\begin{aligned} Z_C &\approx e^{-\beta(\langle E \rangle - T\langle S \rangle)} \int \frac{dE}{\delta E} e^{-\frac{(E - \langle E \rangle)^2}{2Ck_B T^2}} \\ &\approx \frac{\sqrt{2\pi k_B T^2 C}}{\delta E} e^{-\beta(\langle E \rangle - T\langle S \rangle)} \end{aligned} \quad (43)$$

等温系统：正则系综

或者：

$$-k_B T \ln Z_C = \langle E \rangle - T \langle S \rangle - k_B T \ln \frac{\sqrt{2\pi k_B T^2 C}}{\delta E} \quad (44)$$

在大系统的极限下，当选取 $\delta E \propto \sqrt{\langle E \rangle}$ 时，可以肯定对数项相对于另外两项很小，这是因为指数项具有 N^0 的数量级，而 $\langle E \rangle$, $\langle S \rangle$ 均是广延量。这样即证明了期望的结果。

在正则系综中能量和熵会在其平均值附近涨落。考虑通过计算系综的所有可能能量的系综平均来得到能量平均值：

$$\langle E \rangle = \frac{\int E \Omega(E) e^{-\beta E} dE}{\int \Omega(E) e^{-\beta E} dE} = -\frac{\partial \ln Z_C}{\partial \beta} = \frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta} \quad (45)$$

等温系统：正则系综

能量的均方涨落是：

$$\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = k_B T^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = k_B T^2 C_{V,N} \quad (46)$$

其中 $C_{V,N}$ 为体积为 V ，粒子数为 N 的系统的热容. 热容也是广延量，所以能量的均方涨落正比于 $\sqrt{\langle E \rangle}$ ，因此，对于更大的系统，能量的平均涨落也更大. 但在热力学极限下涨落与总能量之比将以如下方式趋于 0:

$$\frac{\sqrt{\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle}}{\langle E \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (47)$$

式 (46) 描述了相应函数 $C_{V,N}$ 与能量均方涨落之间的关系，这是更具一般性的涨落-耗散定理的一个特例.

巨正则系综

接下来考虑的系统之间不仅有热交换，而且有粒子数的交换. 假设两个子系统的总粒子数和总能量都是定值，且每个子系统的体积也是固定的. 下面先求出两子系统的平衡条件，然后令其中一个子系统相对于另一个子系统为无限大，从而求出较小的子系统在相空间中的概率密度.

设子系统 1 和子系统 2 的能量分别为 E_1, E_2 ，粒子数分别为 N_1, N_2 ，且满足：

$$\begin{aligned} E_1 + E_2 &= E_T \\ N_1 + N_2 &= N_T \end{aligned} \quad (48)$$

巨正则系统

复合系统的微正则配分函数：

$$\Omega(E, N_T) = \sum_{N_1=0}^{N_T} \int_E^{E+\delta E} \frac{dE_T}{\delta E} \int_{-\infty}^{E_T} \frac{dE_1}{\delta E} \Omega_1(E_1, N_1) \Omega_2(E_T - E_1, N_T - N_1) \quad (49)$$

乘积式 $\Omega_1(E_1, N_1) \Omega_2(E_T - E_1, N_T - N_1)$ 是关于 E_1 和 N_1 的尖峰函数，尖峰点对应的 E_1 和 N_1 使得乘积取到最大值，因而也必然使得系统的总熵最大：

$$S_1(E_1, N_1) + S_2(E - E_1, N_T - N_1) \quad (50)$$

巨正则系综

对上式微分，得到：

$$\begin{aligned}\frac{1}{T_1} &= \frac{1}{T_2} \\ \frac{\mu_1}{T_1} &= \frac{\mu_2}{T_2}\end{aligned}\tag{51}$$

除了之前已经得到的条件，即热平衡条件之外，还得到了化学平衡条件：即两个子系统的化学势相等。

现在和之前类似的构造巨正则系综，考虑让子系统 2 远大于子系统 1，因而对小系统进行级数展开：

巨正则系综

$$\begin{aligned}\Omega_2(E - E_1, N_T - N_1) &= e^{\frac{1}{k_B} S(E - E_1, N_T - N_1)} \\ &= \Omega_2(E, N_T) e^{-\frac{1}{k_B} (E_1 \frac{\partial S}{\partial E} + N_1 \frac{\partial S}{\partial N})} \\ &= \text{const.} e^{-\beta(E_1 - \mu N_1)}\end{aligned}\quad (52)$$

于是可以写出巨正则概率密度函数：

$$p_G(E_1, N_1) = \frac{\Omega_1(E_1, N_1)}{\delta E Z_G} e^{-\beta(E_1 - \mu N_1)} \quad (53)$$

归一化系数即为巨正则配分函数：

$$Z_G(\mu, T, V) = \sum_{N_1=0}^{\infty} e^{\beta \mu N_1} Z_C(T, N_1) \quad (54)$$

巨正则系综

对于上式的求和上限，由于 $N_1 \geq N_T$ 的各项对于求和贡献不大，故求和上限可以直接改成 ∞ .

在巨正则系综中，系统具有确定的体积，温度和化学势 (定 V , T , μ)，而在正则系综中， V , T , N 是固定的. 考虑 Legendre 变换，使得独立变量由 N 变成 μ . 这一变换将因变量 Helmholtz 自由能变成巨势 $\Omega_G = F - \mu N$. 对于常规热力学系统，有 Gibbs-Duhem 方程：

$$\Omega_G = -PV \quad (55)$$

利用式 (37)，可以得到：

$$d\Omega_G = -SdT - PdV - Nd\mu \quad (56)$$

巨正则系综

以及:

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega_G}{\partial \mu} \right)_{V, T}, \quad S = - \left(\frac{\partial \Omega_G}{\partial T} \right)_{V, \mu}, \quad P = - \left(\frac{\partial \Omega_G}{\partial V} \right)_{T, \mu} \quad (57)$$

巨势的统计力学定义是:

$$\Omega_G = -K_B T \ln Z_G \quad (58)$$

证明对于大系统式 (55) 和式 (58) 是等价的, 即:

$$k_B T \ln Z_G = \mu \langle N \rangle - \langle F \rangle \quad (59)$$

这里待证.

巨正则系综

在巨正则系综中，粒子数在平均值：

$$\langle N \rangle = \frac{1}{Z_G} \sum_N N e^{\beta \mu N} Z_C(N) = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_G \quad (60)$$

附近涨落，均方涨落：

$$(\Delta N)^2 = \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = k_B T \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \quad (61)$$

由于 $\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \sim \langle N \rangle$ ，由此可得：

$$\frac{\Delta N}{\langle N \rangle} \approx \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}} \quad (62)$$

巨正则系综

若将式 (62) 用等温压缩率:

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{N,T} \quad (63)$$

表示. 首先考虑 Gibbs-Duhem 方程:

$$d\Omega_G = -SdT - PdV - Nd\mu = -PdV - VdP \quad (64)$$

则有:

$$d\mu = \frac{V}{N}dP - \frac{S}{N}dT \quad (65)$$

令 $v = \frac{V}{N}$ 为比容, 因为 μ 是强度量, 可以表示为 $\mu(v, T)$, 可以得到:

巨正则系综

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial v}\right)_T = v \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \quad (66)$$

V 和 N 的改变都会引起 v 的改变，有：

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial v}\right)_{V,T} &= \left(\frac{\partial N}{\partial v}\right)_{V,T} \left(\frac{\partial}{\partial N}\right)_{V,T} = -\frac{N^2}{V} \left(\frac{\partial}{\partial N}\right)_{V,T} \\ \left(\frac{\partial}{\partial v}\right)_{N,T} &= \left(\frac{\partial V}{\partial v}\right)_{N,T} \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_{N,T} = N \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_{N,T} \end{aligned} \quad (67)$$

然而这两种改变方式都不影响式 (66)，于是有：

$$-\frac{N^2}{V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{V,T} = V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{N,T} \quad (68)$$

带入式 (61) 和 (63) 得到:

$$\frac{(\Delta N)^2}{\langle N \rangle} = \frac{k_B T K_T}{v} \quad (69)$$

粒子数的均方涨落正比于一个响应函数. 在正则系统中, 能量涨落对应的响应函数是热容. 而在粒子数的涨落中, 对应的响应函数则是等温压缩率.

量子统计

现在考察的对象转向量子系统，其增加的限制包括了：1. 能级的不连续性；2. Pauli 不相容原理的限制。

正则系综和巨正则系综中，对于量子力学产生的限制，相应的修正：

$$Z_C = \sum_{\gamma} g_{\gamma} e^{-\beta E_{\gamma}} \quad (70)$$

其中 E_{γ} 是第 γ 个能级的能量， g_{γ} 是该能级的简并度。其中求和遍及系统的所有能级。

量子统计

对于一个无相互作用的多费米子系统，符合量子统计要求的 Schrodinger 方程的解是由单粒子波函数组成的 Slater 行列式；对于相应的玻色子系统，该解是单粒子乘积态的对称化线性组合。因此任意一个多粒子态可以有各单粒子态上占据的粒子数来完全确定。在正则系综中，所有占有数之和必等于总粒子数 N ，而对于巨正则系综，则没有这种限制，于是求和必须遍及单粒子态所有可能的粒子占有数。

简谐振子

谐振子的能级： $\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)$ ，其中 $n=0,1,2,\dots$ ，且各能级是非简并的，配分函数是：

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)} = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (71)$$

该配分函数对应的系综可以理解为巨正则系综，即振子的数目是变化的，也可以理解为正则系综，即只有一个振子，系综的平均能量是：

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (72)$$

无相互作用费米子

假设单粒子态可以由波矢 \vec{k} 和自旋指标 σ 来确定. Pauli 不相容原理要求在每个态上的粒子数只能是 0 或 1, 那么该粒子态对配分函数的贡献:

$$\sum_{n=0}^1 e^{-n\beta(E_{\vec{k},\sigma}-\mu)} = 1 + e^{-\beta(E_{\vec{k},\sigma}-\mu)} \quad (73)$$

其中 $E_{\vec{k},\sigma} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ 为自由粒子的能量, 巨配分函数则是这些项的乘积:

$$Z_G = \prod_{\vec{k},\sigma} \left[1 + e^{-\beta(E_{\vec{k},\sigma}-\mu)} \right] \quad (74)$$

因此平均粒子数是:

$$\langle N \rangle = \sum_{\vec{k},\sigma} \frac{1}{e^{\beta(E_{\vec{k},\sigma}-\mu)} + 1} \quad (75)$$

无相互作用费米子

因此有：

$$\langle n_{\vec{k},\sigma} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(E_{\vec{k},\sigma}-\mu)} + 1} \quad (76)$$

表示态 (\vec{k}, σ) 上的平均占有数，或者可以等价地表述为该态被粒子占据的概率，则该态不被粒子占据的概率为：

$$1 - \langle n_{\vec{k},\sigma} \rangle = \frac{1}{e^{-\beta(E_{\vec{k},\sigma}-\mu)} + 1} \quad (77)$$

在 $T \rightarrow 0$ 的极限下，平均密度 $\langle N \rangle / V$ 不变时，化学势必然趋近于有限正值，这一正值称为费米能级 E_F 。在低温极限下，费米狄拉克分布可以近似成一个阶跃函数，即在小于费米能的能级的占有数是 1，在大于费米能的能级上的占有数为 0。

无相互作用费米子

由式 (77) 还可以得到, 若 $e^{-\beta\mu} \gg 1$, 则任何态被占有的概率都很小, 这种情况下, 费米子系统就是非简并的, 近似等于玻尔兹曼统计:

$$\langle n_{\vec{k},\sigma} \rangle \approx e^{-\beta(E_{\vec{k},\sigma} - \mu)} \quad (78)$$

$e^{-\beta\mu} \gg 1$ 即为经典极限条件. 由式 (21) 可以得到, 若式 (22) 中的热波长满足 $\lambda^3 \ll V/N$ 时, 式 (78) 对所有的 \vec{k} 均成立, 反之, 系统是简并的. 热波长满足的条件是经典极限条件的另一种表述.

无相互作用玻色子

对于玻色子，这里假设自旋为 0. 单个粒子态可以占据任意数量的粒子，对应波矢 \vec{k} 的具有能量 $E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ 的自由粒子的贡献是：

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta(E_{\vec{k}}-\mu)} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(E_{\vec{k}}-\mu)}} \quad (79)$$

巨配分函数：

$$Z_G = \prod_{\vec{k}} \left[1 - e^{-\beta(E_{\vec{k}}-\mu)} \right]^{-1} \quad (80)$$

则 \vec{k} 态上的平均占有数是：

$$\langle n_{\vec{k}} \rangle = -k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln 1 - e^{-\beta(E_{\vec{k}}-\mu)} = \frac{1}{e^{\beta(E_{\vec{k}}-\mu)} - 1} \quad (81)$$

密度矩阵

设 $|n\rangle$ 是满足方程 $H|n\rangle = E_n|n\rangle$ 的一组完备本征态集合. 在正则系综中, 处于 $|n\rangle$ 的概率:

$$p_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}} \quad (82)$$

任意算符 \hat{A} 的热力学平均值:

$$\langle A \rangle = \sum_n \langle n|A|n\rangle \frac{e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}} = \frac{1}{Z_C} \sum_n \langle n|A|n\rangle e^{-\beta E_n} \quad (83)$$

引入算符:

$$\rho = \frac{1}{Z_C} \sum_n |n\rangle \langle n| e^{-\beta E_n} \quad (84)$$

称为密度算符, 其矩阵表示称为密度矩阵.

密度矩阵

上述讨论很容易扩展到巨正则系综，定义：

$$K = H - \mu \hat{N} \quad (85)$$

其中 \hat{N} 为粒子数算符，这样完备集满足的方程成为： $K|n\rangle = K_n|n\rangle$ ，于是密度算符定义式改写为：

$$\rho = \frac{1}{Z_G} \sum_n |n\rangle \langle n| e^{-\beta K_n} \quad (86)$$

对于非哈密顿量本征态组成的完备集，密度矩阵是非对角化的，即对非本征完备集 $|v\rangle$ ：

$$\rho_{v,v'} = \langle v | \rho | v' \rangle = \frac{1}{Z_G} \langle v | e^{-\beta K} | v' \rangle \quad (87)$$

密度矩阵

可见在任何表象下密度矩阵都可以表示为：

$$\rho = \frac{1}{Z_G} e^{-\beta K} \quad (88)$$

任意表象下力学量 A 的期望是：

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \frac{1}{Z_G} \sum_n \langle n | A | n \rangle e^{-\beta K_n} = \frac{1}{Z_G} \sum_{v, v'} \langle v | A | v' \rangle \langle v | e^{-\beta K} | v' \rangle \\ &= \frac{1}{Z_G} \text{Tr} A e^{-\beta K} = \text{Tr} A \rho \end{aligned} \quad (89)$$

给出在这一表示中配分函数以及给出密度矩阵的归一化条件：

$$Z_G = \text{Tr} e^{-\beta K} \quad \text{Tr} \rho = 1 \quad (90)$$

最大熵原理

考虑状态变量 x 可以取 Ω 个离散值 $x_i (i = 1, 2, 3, \dots, \Omega)$, 且相应的概率分布为 p_i , 满足归一化条件:

$$\sum_i^{\Omega} p_i = 1 \quad (91)$$

系统中可能存在一系列具有如下形式的约束:

$$f_{avg} = \langle f(x) \rangle = \sum_{i=1}^{\Omega} p_i f(x_i) \quad (92)$$

考虑不应当给系统附加更多信息, 因此应当假定每个状态出现的概率都是相等的, 即 $p_i = \frac{1}{\Omega}$.

最大熵原理

考虑对一个系统观测 N 次，如果 N 非常大，根据大数定律，第 i 个状态出现的概率是 $N_i \approx Np_i$. 那么，测量的“不确定度”可以通过对于符合概率分布的测量结果计算所有可能次序的测量结果的总数目：

$$Z_N = \frac{N!}{\prod_{i=1}^{\Omega} (Np_i!)} \quad (93)$$

不确定度的方案不唯一，任何关于 $S(Z_N)$ 单调函数都可以测量不确定度. 考虑一个由两个子系统组成的系统，设对子系统 1 和 2 分别进行 $N(1)$ 和 $N(2)$ 次测量，则可能的序列的数目为： $Z = Z(1)Z(2)$. 限制 S 为广延量：

$$S(Z) = S(Z(1)) + S(Z(2)) \quad (94)$$

最大熵原理

求偏微分：

$$Z(1) \frac{dS(Z)}{dZ(1)} = Z(1) \frac{dS(Z(1))}{dZ(1)} = Z \frac{dS(Z)}{dZ} \quad (95)$$

对 $Z(2)$ 偏微分：

$$Z(1) \frac{dS(Z(1))}{dZ(1)} = Z(2) \frac{dS(Z(2))}{dZ(2)} \quad (96)$$

等式必然等于一个常数，即：

$$Z \frac{dS(Z)}{dZ} = K \quad (97)$$

积分得到：

$$S(Z) = K \ln Z + C \quad (98)$$

最大熵原理

其中 C 为一个常数. 若令 $Z = 1, S(1) = 0$, 则 $C = 0$, 上式变为 $S(Z) = K \ln Z$. 此时 K 为任意常数, 但是若认为 S 是熵, 则 K 即为 Boltzmann 常数. 由于熵是广延量, 因此从定义和概率本身得到的不确定度应该等于 N 次实验不确定度的 $1/N$, 因此:

$$S = k_B \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln \frac{N!}{\prod_{i=1}^{\Omega} N p_i!} \quad (99)$$

利用 Stirling 公式将误差保留到 N 的数量级, 得到:

$$S = -k_B \sum_{i=1}^{\Omega} p_i \ln p_i \quad (100)$$

最大熵原理

上式一般又称作 Shannon 熵, 由 Shannon 给出, 认为是信息论的基本结论之一. 在确定 Boltzmann-Shannon 熵的过程中, 广延性是一个非常重要的条件, 但是对于一些非正则系统, 能量的广延性无法保证, 因而其熵也要做相应的改变.

熵的 Boltzmann-Shannon 定义很容易推广到连续分布 $\rho(x)$ 中去:

$$\int_{E < H(x) < E + \delta E} \rho(x) dx = 1 \quad (101)$$

下面考虑在 $6N$ 维空间中的 N 个全同粒子的情形. 根据半经典量子化条件, 相空间的体积元 $d^{6N}x$ 内的量子态个数是:

$$\frac{d^{6N}x}{(2\pi\hbar)^{3N}N!} \quad (102)$$

最大熵原理

因此相应的熵是：

$$S = -k_B \int_{E < H(x) < E + \delta E} \rho(x) \ln [(2\pi\hbar)^{3N} N! \rho(x)] d^{6N}x \quad (103)$$

若令：

$$\rho(x) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} N! \Omega(E)} \quad (104)$$

其中 $\Omega(E)$ 由式 (11) 给出，可以重新得到微正则系综中熵的表达式 (9)，为了说明概率密度函数式 (104)，使得式 (103) 在约束条件 (101) 下取得最大值，可以借助 Lagrange 乘子法. 要求下面的泛函变分：

$$\frac{\delta}{\delta \rho(x)} \left\{ -k_B \int [\rho \ln [(2\pi\hbar)^{3N} N! \rho] - \lambda \rho] d^{6N}x \right\} \quad (105)$$

最大熵原理

为 0. 可得:

$$\rho = \frac{e^{\lambda-1}}{(2\pi\hbar)^{3N}N!} \quad (106)$$

Lagrange 乘子由归一化条件决定, 代入上式可以得到 (104). 若在所考虑的情况中增加形式如 (92) 的约束条件也很容易处理. 例如, 对函数 $f(x)$ 的平均值加以约束, 只需使:

$$-k_B \sum_i [p_i \ln p_i - \lambda p_i + \beta p_i f(x_i)] \quad (107)$$

取极大值, 其中 β, λ 是 Lagrange 乘子. 通过这一过程可得:

$$p_i = e^{\lambda-1-\beta f(x_i)} \quad (108)$$

最大熵原理

定义:

$$Z(\beta) = \sum_i e^{-\beta f(x_i)} \quad (109)$$

从归一化的约束条件可以得到:

$$Z(\beta) = e^{1-\lambda} \quad (110)$$

剩下的 Lagrange 乘子 β 可由:

$$\langle f(x) \rangle = \sum_i p_i f(x_i) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta) \quad (111)$$

给出.

最大熵原理

若令 $f(x_i)$ 为 x_i 态的能量, 则可以重新得到正则分布, 相应 Lagrange 乘子的取值为:

$$\beta = \frac{1}{k_B T}, \quad \lambda = \beta F + 1 \quad (112)$$

容易看出 S 的二阶微分为负值, 说明所得熵为约束条件下的最大值. 这里从信息论的角度推出的熵的形式和统计力学的方法得到的结果是相似的, 但是仍然在概念上有区别. 在微正则系综中, 熵的概念在热力学极限下十分清晰, 但对于小系统则依赖于 δE 的容限. 而对于其他系综来说, 熵是一个涨落的态函数.

最大熵原理

在信息论的框架中，熵是系综概率分布的函数，并不会发生涨落，因为其和系统所处的状态无关. 另一方面，这一定义对任何尺寸的系统都非常明确，也不局限于平衡状态. 即系统如果进行动力学演化，概率 p_i 也可以随着时间变化.

热力学变分方法

在处理热力学问题时，一个常见的方法是将系统相应的自由能用某些参数表示出来，然后通过让自由能取极小值的方法获得这些参数在平衡态时的取值，或者获得相应的描述其状态的方程.

Schottky 缺陷

首先介绍固体中的点缺陷

Ising 模型的平均场理论

Ising 模型是最简单和通用的格点模型，这里介绍一种关于磁性的 Ising 模型. 假设有 N 个磁性原子定域规则排列在格点上，这里暂且不考虑格点网络的形状产生的影响，或者为了方便，可以设想一个规则的正方形格点网络 (形状不对讨论结果产生影响). 格点上原子的磁矩具有如下的交换作用：

$$H_{\text{Ising}} = -J_0 \sum_{\langle ij \rangle} S_{zi} S_{zj} \quad (113)$$

其中 J_0 为常数，符号 $\langle ij \rangle$ 表明求和遍及格点的最近邻自旋对. 这种交换作用有一个优先方向，所以在每一个自旋分量 S_{zj} 都对角化的表象中，Ising 模型的哈密顿量也是对角化的. 此时，自旋的 z 分量取离散值 $-S, -S + \hbar, \dots, S$. 式 (113) 的本征态可由每个格点上的 S_{zj} 值标记.

Ising 模型的平均场理论

更常用的是 Heisenberg 模型:

$$H = -J_0 \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (114)$$

此处定域自旋算符 $S_{\alpha j}$ 与哈密顿量不对易. 这里主要考虑 $S = \frac{1}{2}\hbar$ 的情形, 同时增加一个 Zeeman 项来表示自旋在沿 z 方向上的外磁场中能量. 于是一般 Ising 模型的哈密顿量:

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i \quad (115)$$

其中 $\sigma_i = \pm 1$, 且 h 正比于磁场大小, 但具有能量单位.

Ising 模型的平均场理论

现在考虑 $J > 0$ 时, 在 $T \rightarrow 0$ 和 $T \rightarrow \infty$ 情况下的极限. 当 $T = 0$ 时, 系统处于基态, 所有自旋都朝着外加磁场的方向. 当 $T = \infty$ 时, 熵将占据主导地位, 自旋指向变得杂乱无章. 在一定条件下, 这两种机制将通过一种相变区分开, 这对应一个转变温度 T_c , 又称临界温度. 令某一温度下系统的平均磁化强度是 m , 则对所有 i , 则有:

$$\langle \sigma_i \rangle = m \quad (116)$$

将 m 作为系统的序参量. 考虑式 (115) 中包含某个特定自旋 σ_0 的项, 则:

Ising 模型的平均场理论

$$\begin{aligned} H(\sigma_0) &= -\sigma_0 \left(J \sum_j \sigma_j + h \right) \\ &= -\sigma_0(qJm + h) - J\sigma_0 \sum_j (\sigma_j - m) \end{aligned} \quad (117)$$

其中 j 为格点 0 位置的最近邻格点, q 为格点 0 位置的最近邻格点数. 当不考虑式 (117) 右边第二项时, 剩下的为无相互作用系统的值. 此时, 每个自旋所处的有效磁场由外加磁场和与最近邻格点的平均交换场构成. 磁化强度由以下条件自然给出:

$$m = \langle \sigma_0 \rangle = \langle \sigma_j \rangle \quad (118)$$

Ising 模型的平均场理论

这样的近似构成了平均场理论的基本形式. 用一个等效的平均场来代替涨落的交换场, 这一方法通常称为 Weiss 分子场理论, 得到 m 的本构方程为:

$$m = \langle \sigma_0 \rangle = \frac{\text{Tr} \sigma_0 e^{-\beta H(\sigma_0)}}{\text{Tr} e^{-\beta H(\sigma_0)}} = \tanh [\beta(qJm + h)] \quad (119)$$

为了得到 $m(h, T)$, 必须数值求解上式. 注意到: $m(h, T) = -m(-h, T)$. 故当 $h \neq 0$ 时, 至少存在一个解, 有时有三个解; 当 $h = 0$ 时, 总存在一个 $m = 0$ 的解, 若 $\beta qJ > 1$, 则另外有两个解 $\pm m_0$. 后面可以证明, 当 $T < T_c = \frac{qJ}{k_B}$ 时, 系统的平衡态属于两个对称破缺态之一, 这两个态对应的自发磁化强度为 $\pm m_0(T)$. 当 $T \rightarrow 0, m \neq 0$ 时, $\tanh \beta qJm \rightarrow \pm 1$, 而且 $m_0 \rightarrow \pm 1$.

Ising 模型的平均场理论

当 T 从小于 T_c 的方向趋近于 T_c 时, $[m_0(T)]$ 将减小. 通过对双曲正切函数做低阶的 Taylor 展开可得 $m_0(T)$ 对 T 的渐进依赖关系为:

$$m_0 = \beta q J m_0 - \frac{1}{3}(\beta q J)^3 m_0^3 + \dots \quad (120)$$

或者:

$$m_0(T) \approx \pm \sqrt{3} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{T_c}{T} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (121)$$

Ising 模型的平均场理论

当 T 从小于 T_c 的方向趋于 T_c 时, 序参量 m_0 以奇异的形式趋近于 0, 其渐进表示为:

$$m_0(T) \propto \left(\frac{T_c}{T} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (122)$$

序参量的渐进幂函数的指数一般记为 β , 在更精确的理论, 以及在实际铁磁体中, 相应指数并非这里给出的简单的 $\frac{1}{2}$.

Bragg-Williams 近似

平均场近似的另外一种方法是通过序参量为变量构造自由能的近似表达式，通过平衡态自由能取极小值的条件来确定序参量。哈密顿量可以改写为：

$$H = -J(N_{++} + N_{--} - N_{+-}) - h(N_{+} - N_{-}) \quad (123)$$

其中 N_{++} , N_{--} , N_{+-} 分别代表自旋值均取正，负和一正一负的最临近格点对个数，自旋向上或向下的格点数分别为：

$$N_{+} = \frac{N(1+m)}{2}, \quad N_{-} = \frac{N(1-m)}{2} \quad (124)$$

Bragg-Williams 近似

假设单个粒子的自旋取值是统计独立的，熵可以写成：

$$S = -k_B N \left(\frac{N_+}{N} \ln \frac{N_+}{N} + \frac{N_-}{N} \ln \frac{N_-}{N} \right) \quad (125)$$

同时各格点对的个数是：

$$N_{++} = q \frac{N_+^2}{2N}, \quad N_{--} = q \frac{N_-^2}{2N}, \quad N_{+-} = q \frac{N_+ N_-}{N} \quad (126)$$

联立以上公式得到：

$$F(h, T) = -\frac{qJN}{2} m^2 - Nhm + Nk_B T \left(\frac{1+m}{2} \ln \frac{1+m}{2} + \frac{1-m}{2} \ln \frac{1-m}{2} \right) \quad (127)$$

Bragg-Williams 近似

对变量 m 求最小值, 得到:

$$-qJm - h + \frac{1}{2}k_B T \ln \frac{1+m}{1-m} = 0 \quad (128)$$

解得:

$$m = \tanh [\beta (qJm + h)] \quad (129)$$

与式 (119) 相同, 对于 $h = 0$ 的特殊情况, 自由能是:

$$F(0, T) = -\frac{qJN}{2}m^2 + Nk_B T \left(\frac{1+m}{2} \ln \frac{1+m}{2} + \frac{1-m}{2} \ln \frac{1-m}{2} - \ln 2 \right) \quad (130)$$

Bragg-Williams 近似

当 m 很小时可做级数展开, 得:

$$\frac{F(0, T)}{N} = \frac{m^2}{2}(k_B T - qJ) + \frac{k_B T}{12}m^4 + \dots - k_B T \ln 2 \quad (131)$$

其中 m 的幂次为偶数高阶项对应的系数均为正. 根据不同温度下自由能的图像, 当 $T < T_c$ 时, 有序相对应自由能更小.

该系统的相变称为连续相变, 或称二级相变. 因为序参量是 $(T_c - T)$ 的函数, 所以其在相变点以前从 0 开始连续增加.

Bragg-Williams 近似

Bragg-Williams 近似是一个具有普适性的理论，晶格类型或者空间维度对相变都是没有影响的，唯一描述系统结构的参数是最近邻格点数 q 。但是，这一考量存在一些问题，例如，在这一近似下，二维三角晶格和三维简单立方晶格的性质是完全相同的，这显然不符合实际。晶格的几何构型产生了重要影响。

考虑一个两端自由的一维链，零场下的哈密顿量是：

$$H = -J \sum_{i=1}^{N-1} \sigma_i \sigma_{i+1} \quad (132)$$

其基态能量是 $E_0 = -(N-1)J$ ，假设系统处于低温极限，考虑具有如下定义的一类激发态： $\sigma_i = 1, i \leq l, \sigma_i = -1, i > l$ ：对一维链一共有 $N-1$ 个类似的态，对应的能量均为 $E = E_0 + 2J$ 。

Bragg-Williams 近似

Bethe 近似

考虑式 (115) 给出的简单 Ising 模型，在平均场近似中忽略了自旋之间的关联，最近邻格点使用了 $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle = m^2$. 假设晶格配位数为 q ，将某个自旋及其最邻近壳层的自旋作为整体来处理. 假设晶格其余部分通过一个等效的交换场作用在最邻近壳层上，那么等效场可以自洽的给出. 中心集团的能量可以写为：

$$H_c = -J\sigma_0 \sum_{j=1}^q \sigma_j - h\sigma_0 - h' \sum_{j=1}^q \sigma_j \quad (133)$$

平均场理论下的临界行为

Ising 链的精确解

Landau 相变理论

对称性分析

三相临界点的 Landau 理论

涨落的 Landau-Ginzburg 理论

参考文献