

高等统计物理

说 明

本课程是热力学和统计物理基础上的高级课程，所以，不再系统地讲授热力学理论和近独立子系统统计物理（相当于林宗涵老师书的前七章）。对这部分内容，我会用一次课的时间回顾一下，请同学们也复习一下热统 I（重点是林老师书的第一、二、三、七章），以便更好地学新的内容。本课程内容主要包括（1）平衡态统计物理的系综理论；（2）不同空间维数的量子统计；（3）相变和临界现象：朗道理论。（4）相变和临界现象：标度理论和临界指数；（5）相变和临界现象：重整化群；（6）量子相变和 K-T 相变；（7）数值重整化群和密度矩阵重整化群简介；（8）非平衡态统计物理：Boltzmann 输运方程、H 定理和线性响应理论；（9）非平衡态统计物理：涨落现象；（10）统计物理中的数值计算方法：分子动力学简介；（11）统计物理中的数值计算方法：蒙特卡罗模拟；（12）量子蒙特卡罗模拟。（1）-（9）是板书，数值方法简介用 ppt. 期末考试考（1）-（9）的知识，占总成绩的 60%；（1）-（9）相关的平时习题计入平时成绩；数值计算由我在课堂主讲，作业是分组文献阅读，读一些经典的数值计算原始文章，做一些小系统的编程计算，就所得结果进行课堂交流。这部分也计入平时成绩。平时成绩占总成绩 40%。

目 录

第一章 回顾热力学	
第二章 统计物理基本概念和近独立粒子系统统计物理的回顾	
第三章 微正则系综	
§ 3.1 经典统计系综	
§ 3.2 量子统计系综	
§ 3.3 微正则系综	
第四章 正则系综	
§ 4.1 从微正则系综到正则系综	
§ 4.2 热力学量	
§ 4.3 能量涨落、热力学极限和经典极限	
§ 4.4 应用：非理想气体的状态方程	
第五章 巨正则系综	
第六章 量子统计 $d=1,2,3$	
§ 6.1 巨正则系综导出玻色统计和费米统计	
§ 6.2 量子统计和波函数	
§ 6.3 路径积分和量子统计	
§ 6.4 任意子、辫子群和其他	
§ 6.5 一维统计：与相互作用相关性	
第七章 相变、临界现象和重整化群简介	
§ 7.1 朗道二级相变理论简介	
§ 7.2 临界现象和临界指数	
§ 7.3 量子相变	§ 8.7.3 涨落的空间关联
§ 7.4 Ising 模型： § 7.4.1 平均场近似	§ 8.8 涨落现象：随机外力和布朗运动：
§ 7.4.2 一维伊辛模型的精确解	§ 8.8.1 朗之万方程；
§ 7.4.3 二维伊辛模型的精确解	§ 8.8.2 布朗粒子的扩散；
§ 7.4.4 1+1 维量子伊辛模型	§ 8.8.3 布朗运动中的时间关联
§ 7.5 重整化群： § 7.5.1 实空间 RG	§ 8.8.5 涨落-耗散定理；
§ 7.5.2 举例：一维伊辛模型	§ 8.8.6 布朗运动类似的物理过程：
§ 7.6 数值重整化群和 DMRG 简介：	电路中的热噪声和电压涨落；
§ 7.6.1 动量空间 RG；	§ 8.8.7 散粒噪声
§ 7.6.2 Wilson's 数值 RG	§ 8.9 主方程和福克-普朗克方程：
§ 7.6.3 DMRG 简介	§ 8.9.1 Master 方程
§ 7.7 Kosterlitz-Thouless 相变	§ 8.9.2 福克-普朗克方程
第八章 非平衡态统计物理	第九章 统计物理中计算方法简介
§ 8.1 引言	§ 9.1 引言
§ 8.2 Boltzmann 积分微分方程： § 8.2.1 漂移项的计算；	§ 9.2 分子动力学简介： § 9.2.1 Verlet algorithm
§ 8.2.1 碰撞项的计算	§ 9.2.2 辛算法
§ 8.3 H 定理，H 函数和熵	§ 9.3 蒙特卡罗方法：
§ 8.4 Boltzmann 方程的应用	§ 9.3.1 概说
§ 8.5 线性响应理论：力学扰动	§ 9.3.2 均匀或权重取样
§ 8.6 线性响应理论：热力学扰动	§ 9.3.3 对平衡体系的马尔可夫链取样
§ 8.7 涨落现象：热力学量： § 8.7.1 准热力学理论；	§ 9.3.4 重要性取样 Metropolis algorithm
§ 8.7.2 高斯分布；	§ 9.3.4 伊辛模型

§ 9.4 相变和蒙特卡罗模拟

§ 9.5 变分蒙特卡罗

§ 9.6 量子蒙特卡罗：

§ 9.6.1 相互作用玻色子，SSE 算法

§ 9.6.2 相互作用费米子，Determinantal QMC
和连续时间 QMC

教科书和参考文献

[1] 热力学与统计物理，林宗涵，2006，北京大学出版社

[2] 统计物理学，苏汝铿，2003，高等教育出版社

[3] Statistical Mechanics 3rd Edition, P. K. Pathria and P. D. Beale, 2012, 世界图书出版社

[4] Statistical Mechanics 2nd Edition, F. Schwabl, 2006, Springer

[5] Statistical Mechanics, R. P. Feynman, 1998

[6] Statistical Physics, L. D. Landau and E. M. Lifshitz, 1980.

[7] Thermodynamics of a One-Dimensional System of Bosons with Repulsive Delta-Function Interaction, C. N. Yang and C. P. Yang, J. Math. Phys. 10, 1115 (1963).

[8] General Theory for Quantum Statistics in Two Dimensions, Y. S. Wu, Phys. Rev. Lett. 52, 24, 2103 (1984).

[9] "Fractional statistics" in arbitrary dimensions: A generalization

of the Pauli principle, F.D. M. Haldane, Phys. Rev. Lett. 67, 937 (1991).

[10] Statistical Distribution for Generalized Ideal Gas of Fractional Statistics Particles, Y. S. Wu, Phys. Rev. Lett. 73, 922 (1994).

[11] Density Matrix Formulation for Quantum Renormalization Groups, S. White, Phys. Rev. Lett. 69, 2863 (1992).

[12] Density-matrix algorithms for quantum renormalization groups, S. White, Phys. Rev. B48, 10345 (1993).

[13] Numerical Simulation in Statistical Physics, P. Viot, 2006, <http://www.lptmc.jussieu.fr/user/viot/COURS/simulation.pdf>

[14] 分子模拟，陈正隆，

<http://vdisk.weibo.com/s/aQWdvCGsXIJz9>

[15] Stochastic series expansion method with operator-loop update, A. W. Sandvik, Phys. Rev. B 59, R14157, (1999).

[16] Quantum Monte Carlo, K. Haule, 2006:

<http://www.physics.rutgers.edu/grad/509/qmc.pdf>

第一章 四项基本原则

热力学和统计物理研究的是热现象，热力学是热现象的宏观唯象理论。统计物理则研究热现象的微观理论。热力学不管物体是由什么物质组成，不管微观结构，把物质看成连续介质。统计物理则一开始就考虑物质是由微观粒子组成，由微观性质出发，结合统计规律，导出宏观性质。以下我们简要一下热力学和统计物理学的主要结论：

1.1 热力学基本概念与基本定律

* 平衡态：在没有外界影响的条件下，物体各部分的性质长时间不发生任何变化的状态。

* 热平衡定律：A与B平衡，B与C平衡，则A与C平衡。

* 温度：衡量物体间是否热平衡的物理量称为温度。一切达到热平衡的物体温度相等。

* 定温温标是用数值规则叫温标。

* 热力学方程：物体的物理状态由几何参数（V, A, L），粒子数（N, S, T），电荷数（E, P, A, M）和粒子数（N, M）描述，温度与这些状态变量之间以逆相关系

$$T = f(P, V, \dots)$$

称为物态方程。

* 内能：绝热（不与外界有热量交换）过程中外界对物体做功时初态和末态之差、初态和终态内能差 $U_2 - U_1 = W_A$ 。（外界对物体作功绝热）

* 热力学第一定律：推广的非绝热过程，系统从外界吸收热量 $Q = U_2 - U_1 - W_A$ 即能守恒。

* $C_y = \frac{\partial y}{\partial T}$ 称为热容，y表示不变量，
 $y = V$ 容积， $y = P$ 压强， $y = \rho$ 密度。

单位质量的热容称为比热。

* 内能是态函数， $H = U + PV$ 也是态函数。 $\Delta U = W_A$ 内能是绝热过程中外界做功的代数和。 $\Delta H = Q_A$ 热量是在延伸体积时吸收或放出的代数和。

* 热：对可逆过程，志于以熵

$$\Delta S = S - S_0 = \int_{初态(i)}^{终态(f)} dQ/T$$

* 直方学第二定律：

$$\Delta S \geq \int_{(i)}^{(f)} \frac{dQ}{T}$$

熵增加原理

* 直方学基本方程：第一定律 + 第二定律

$$dU = TdS + \sum_i F_i df_i, \text{ 例: } dU = TdS - pdV$$

例如，对 P-V-T 子集

$$dU = TdS - pdV$$

* 自由能： $F = U - TS$

$$dF = dU - d(TS)$$

$$\text{例: } dF = -SdT - pdV \quad (\begin{array}{l} \text{等温变化} \\ \text{自由能减少} \\ \text{可行} \end{array})$$

Gibbs 自由能

$$G = F + PV$$

$$\text{例: } dG = -SdT + Vdp$$

等温变化过程，G 不变

(复数) 液水

1.3 单组分的相变直方学 (单组分 - "res" 成分守恒)

* 单组分当且仅当单组分 (即相同的化学性质), 时相变相变, 就是整个单组分的性质发生改变, 从一个平衡态变为另一个平衡态.

* 系统处于某一个相中, 就是系统处于热力学平衡中.

热力学平衡判据: $S = S_{\max} \Leftrightarrow$ 子系统处于平衡态.

数学表达式: $\delta S = 0, \delta^2 S < 0, \delta U = \delta V = \delta N = 0$.

δ : 温度, 可能的变量.

* $\delta S = 0, \delta^2 S < 0$, 挑出了局域相对极小. 在正极点这是几个相对大高中的最小的那一个. 拐点相对称为互促.

* $\delta S = 0, \delta^2 S = 0$, 这时, $\delta^3 S = 0$ 是保证稳定的条件. $\delta^3 S < 0$ 说明系统绝对稳定. 这样的稳定性称为临界点. 例如气-液相变的临界点.

* 热力学判据对子系统, 从应用角度, 热力学平衡也可用 (1) 自由能判据, (T, V, N) 不变, 自由能极小 $F = F_{\min}$

(2) 高斯函数判据, (T, P, N) 不变, $G = G_{\min}$.

(3) 内能判据: (V, S, N) 不变, $U = U_{\min}$.

1.2 多组分(单相系)的平衡

* 多组分, 简单意义, 就是各部分性质完全一样的物种.

* 多组分的微小可逆过程由直方学基本微小方程描述. 依据直方学不同, 可以有多种表达描述,

例如对 P-V-T 子集: 直方 $dU = TdS - pdV \quad (S, V) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$

$$dH = TdS + Vdp \quad (S, p)$$

$$dF = -SdT - pdV \quad (T, V)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (T, p)$$

* 可以归结为直方量:

(1) P, V, \dots, T .

(2) 上述方程是直接, 相容等价的.

即各种变化如, 扩张系数、压缩系数、
膨胀系数, ... 可以用 (直接法, 微分法)

U, S, F, G 等不直接相关.

(3) 应用: 理想气体、实际真实气体、
互溶性、稀性气体.

解: 根据可逆系综的热力学平衡判据

* 对单组分, 若相由可变, 则内能的基本微小方程是: (对 P-V-T 子集)

$$dU = TdS - pdV + (u - Ts + Pv)dN$$

$$u - Ts + Pv = \frac{G}{N} \equiv \mu, \text{ 化学势, 1 mol m Gibbs 能} \\ (U = Nu, V = Nv, S = Ns)$$

* 所有的直方量基底微小方程都是一致的 μdN .

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(-\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P}$$

$$\star \delta \mu = -SdT + Vdp.$$

* $\sigma = F - \mu N = U - TS - \mu N = F - G$ 称为吉布斯平衡

* 所有的热力学判据都参考了 μdN 这一项.

* 由平衡判据, 可以得到平衡的条件, 即状态变量之间的关系, 例如, 热力学判据可叙述二相之间的平衡条件是

$$T_1 = T_2, P_1 = P_2, \mu_1 = \mu_2$$

平行 力平行 相变平衡 (不发生相变)

(二元相, S_i, U_i, V_i, N_i 都可变, 但总体积不变, 总粒子数不变, 总内能不变)

又例如, 若总粒子数不变, 则 $\delta F = 0$ 等价
得出: $P_1 = P_2, \mu_1 = \mu_2 = 0$: 粒子数不变等价
以化学势为 0, 例如, 水, 空气.

* 由平衡条件直接推, 可得稳定条件. 稳定条件
往往由一些响应系数给出, 例如, 自由能极小,
要求吉布斯自由能 $G > 0$ 和等温压缩系数
 $k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T > 0$. 等.

* 根据相平行条件, 可以得到相图:

例如, 二相平衡: $\mu^1 = \mu^2, T_1 = T_2, P_1 = P_2 = P$
则 $\mu'(T, P) = \mu''(T, P)$ (看出 $T-P$ 平面上的等温线),
这就是二相的“界线”, 若共存于相, $\mu^1 = \mu^2 = \mu^3$
则完全确定了 (T, P) , 这就是三相共存点,
过三相点 (T, P) 后, 只有一个相是稳定的. 这样
就是临界点. 水的相图.

* 在研究低温化学反应过程中, 实验发现
出的规律是: 在等温条件下, 反应向放热
方向进行, 即 $\Delta H < 0$.

* 热力学表明, 等温等压条件下反应 ΔG 方向进行.

* $\Delta G = \Delta H - T \Delta S \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T \rightarrow 0$ Nernst 定理.

* 热力学第一定律:

(1) Nernst 定理

(2) 绝对熵 $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$.

(3) 不可能通过有限步等温过程从绝对零度反.

1.5 线性非平衡热力学

* 线性非平衡热力学: (线性即偏离平衡态
不远. 直通一维宏观小、微观大区域, 可用
局域平衡近似).

* 保角守恒定律 \Rightarrow 推广的热力学第一定律 (把
小块的质点加进去)

* 对小块, 热力学微分方程仍成立.

* 守恒律, $\Theta = \frac{\partial S}{\partial T}$ 表示小块的熵产生率

* 关于相变, 我们以后将详细讨论, 附录就不继续展开.

1.4 热力学第三定律: 多元系复相平衡和化学平衡.

* 多元系就是复相 (广义) (且仅) 的系统, 平衡
态数可以是 (T, P, N_1, \dots, N_k) , $(N_1, \dots, N_k) = \{N_i\}$.

* 基本微分方程中 $\mu dN \rightarrow \sum \mu_i dN_i$.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, P, \{N_j\}_{j \neq i}}$$

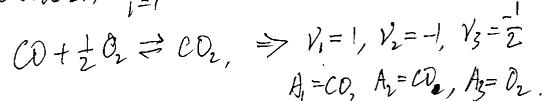
* $(T, P, \{N_i\})$ (简生 Gibbs 公式):

$$SdT - VdP + \sum N_i d\mu_i = 0.$$

* 其中只有 $L+1$ 个是独立的.

* 若不发生化学反应, 相平行条件可简化写出.

* 发生化学反应, $\sum_{i=1}^k v_i A_i = 0$, 则有



$$A_1 = CO_2, A_2 = O_2, A_3 = O_2.$$

* 化学平行条件是

"+" 为生成物

$$\sum v_i \mu_i = 0. \quad "-" \text{ 为反应物}$$

$$n \frac{dS}{dt} = -\nabla \cdot \vec{J}_S + \Theta, \quad \vec{J}_S \text{ 为矢量密度}$$

$$\vec{J}_S = \frac{\vec{J}_p}{T}, \quad \vec{J}_p \text{ 为电流}, \quad \Theta = \frac{k}{n} (\nabla T)^2 > 0$$

$$\frac{dN}{dt} + \nabla \cdot \vec{J}_N = 0, \quad \vec{J}_N \text{ 为矢量密度.}$$

n 为 density. \vec{J}_N 为 particle current density.

* 传导过程:

$$(1) \text{ 退傅立叶定律: } \vec{J}_T = -k \nabla T \rightarrow \text{扩散项}$$

$$(2) 扩散 Fick 定律: \vec{J}_n = -D_n \nabla n.$$

$$(3) 电场定律: \vec{J}_e = \sigma \vec{E} = -\sigma \nabla \phi$$

一般 $\vec{J} = (J_1, \dots, J_n)$ 为热力学量, $\vec{X} = (X_1, \dots, X_n)$
为力, 则 $J_k = \sum_{\lambda} L_{k\lambda} X_{\lambda}$, $L_{k\lambda}$ 一动力学系数.

* 跳跃模型: $L_{k\lambda} = L_{\lambda k}$. L 是转移矩阵

●

第二章 统计物理基本概念和近独立粒子系统统计的根基、回顾

量子是宏观物体的观察实验基础上得出一些规律的经验总结，与物质的微观细节无关。（统计物理则研究大量微观粒子，从经典、量子物理的基本原理出发，结合对大量粒子呈现出的新规律：统计规律，导出宏观物体的性质+性质。）

2.1 微观状态的描述

* 经典：组成宏观物体的基本单元—分子或“粒子”，可以是分子、原子，也可以是质子、自旋等。我们这样称为“粒子”，用广义坐标 $(\vec{r}, \vec{\theta})$ ($\vec{r}^a; a=1, \dots, r$) 描述，单粒子能级 $E = E(\vec{r}, \vec{\theta})$ 。一个微观态，宏观小的单粒子相空间中表示： $d\omega = d\vec{r} d\vec{\theta}$ 。
对于 N 个经典组成宏观物体，广义坐标和广义动量 $(q_1, \dots, q_s; p_1, \dots, p_s)$, $S = \Omega^N$ 。相空间中表示为

$$d\Omega = dq_1 \dots dq_s dp_1 \dots dp_s$$
 $\{(q_1, \dots, q_s; p_1, \dots, p_s)\} = \Gamma$ 表示相空间，一个点就代表一个微观状态。

* 不同统计的方法，造成不同的统计量。(14)

2.2 平衡态统计的等几率原理

* 宏观视场是宏观小、微观大，宏观稳定、微观快，每类视场都对应于极大数目的微观状态。所以，除了微观运动规律外，统计规律本源作用。这是由宏观系统与外界的作用不可避免及随机性决定的。即由于决定宏观状态的宏观变量和微观状态的微观粒子由几率性地由几率性地相关联。

* 宏观函数相应用的是统计平均值。

* 在一定宏观状态下，微观状态出现的几率是统计物理的基本假设。

* 对一个孤立系，即 (E, V, N) 固定系统，最简单、朴素的假设是等几率假设，又称等几率原理：对于处于平衡态下的子系统，系统尽可能的微观状态出现的几率相等。

* 可能一微观状态是指与宏观状态 (E, V, N) 相应的微观状态数。

* 量子：单粒子量子由一量子数标志，

即一组可对易的量子数 n_1, n_2, n_3 值描述（本征值可连结，也可是分立）。例如，对自由粒子，~~所有~~运动本征值，能本征值与经典一样，都是连续的。但在某一金属中，波函数 $\psi(r) \propto e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ ，但是离散的，能本征值是 $\hbar^2 k^2 / m$ ，能本征值是 \hbar^2 / m 。

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{L^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2), \quad \vec{n} = \frac{2\pi \hbar}{L} (n_1, n_2, n_3).$$

对于同一能级，可以有不同 n 值，例如 $n_1=0, n_2=1, n_3=2$ ， $\vec{n}=(0, \pm 1, \pm 2)$ ，上它都有相同的能级，简并度 $g=4$ 。

* 量子经典对应：单粒子量子 $\leftrightarrow \Delta\omega = h^r$ 的单粒子。

* 量子粒子的全局性：用量子态描述粒子，无论是分子、原子、电子还是自旋、质子，都是全局的。

* 在三维或以上的空间，只有波动和粒子。

* 在 $d=2, 1$ ，可以有既非波动、又非费米子的粒子。
(\sim 光子)

* 全同粒子不违反玻尔兹曼统计。(Pauli 厚壁)

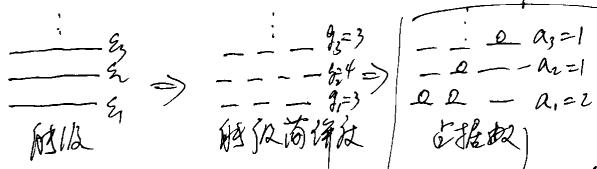
* 如果 ~~粒子~~ 粒子可以“局域化”，则可引射线。如果局域在区域的粒子，在射带中电子，...

2.3 近独立粒子系统的统计物理

* 近独立是指相邻间作用很弱，且只对体系局部起作用，但对体系的总能不贡献而忽略。

$$F = \sum_{i=1}^N E_i, \quad E_i \text{ 为第 } i \text{ 个粒子的能级。}$$

* 对经典粒子， $E_\alpha, \alpha=1, \dots, N$ 是能级坐标， α 为每个能级的简并度 (recall 在一个 Box 中的自由粒子)。由于粒子的全局性，简并度不重要，重要的是每个能级上占据的粒子数 α_α 。 α_α 称为占据数或粒子数分布。



* 对孤立系， (E, V, N) 。

$$\sum \alpha_\alpha = N, \quad \sum \alpha_\alpha E_\alpha = E$$

* 给定一个能级占据数分布 α_α ，由于每个能级都有多个不同的量子态，一个指定的分布可以有不同对应的微观状态 ~~且之对应~~ 与之对应，设 $W(\alpha_\alpha)$ 为对应的微观状态数。由几率原理， α_α 出现的几率 $P(\alpha_\alpha) \propto W(\alpha_\alpha)$ 。

* 粒子态也有可区分和不可区分，对可区分的，

$$W(\{a_\alpha\}) = \frac{N!}{\prod_\alpha a_\alpha!} \prod_\alpha g_\alpha^{a_\alpha}$$

上 $g_\alpha^{a_\alpha}$ 有 a_α 个，就是简并度的重数。而同一组子都是 N 个粒子放在不同盒子中，每个盒子放 a_α 个粒子数。由玻尔兹曼分布，可以得到配分函数，有 $\ln Z$ 项，即可求出所有热力学量。这是 Boltzmann 统计力学

* 对 Fermi 子和 Bose 子，它们在不同能级仍是不可分辨的，要考虑泡利不相容原理和 Pauli 反演。注意是

$$(2Fermion) W_F(\{a_\alpha\}) = \prod_\alpha \frac{g_\alpha!}{a_\alpha!(g_\alpha-a_\alpha)!}$$

$$W_B(\{a_\alpha\}) = \prod_\alpha \frac{(g_\alpha+a_\alpha-1)!}{a_\alpha!(g_\alpha-1)!}$$

* 从玻尔兹曼分布得出 Bose 和 Fermi 统计力学

* 既然粒子系统的统计物理结果可以推广到一般情况，但玻尔兹曼的推导方式太浅显。这应该是我们入门课要讲的一部分内容。

任何物理可观测项 O 是微观粒子的统计平均值

$$\bar{O} = \int d\Omega \bar{O} \quad \int d\Omega = 1$$

* 粒子系统处于某一种微观状态（把话说得更清楚点）= 处于该微观状态的几率。（过去说）

* 处于宏观中的微观粒子，其分布为一个统计系综，即

系统是恒温的，和研究系统性质完全相同。
彼此独立地处于某一种微观状态的粒子是一样的。

3.3.2 列维 (Liouville) 定理

列维定理：守恒的几率密度（或代表真密度）在运动中不变，即 $\frac{d\bar{O}}{dt} = 0$ 或 $\frac{d\tilde{O}}{dt} = 0$ 。

列维定理 ~~→ 通过代表真密度守恒~~

~~代表真密度：~~

$$\frac{\partial \bar{O}}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_\bar{O} = 0, \quad \vec{J}_\bar{O} = \bar{O} \vec{v}$$

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial p_1}, \frac{\partial}{\partial p_2} \right), \quad \vec{v} = (v_i, p_i).$$

~~② 由方程代入 3.1 的表达式：~~

$$\frac{\partial \bar{O}}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial}{\partial p_i} [\bar{O}; H] = 0$$

第三章 微观力学

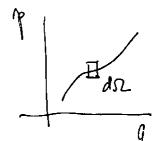
平衡态统计 - 一般理论是麦克斯韦理论，它适用于任何的宏观多粒子系统。统计系综包括玻尔兹曼、亚当和玻耳兹曼系综，前者是基础，但后者有助于实际计算中更方便。

3.3.1 经典统计系综

经典力学的微观状态是相空间中的一点，它变化遵从已知运动方程

$$\dot{q}_i = -\frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad i=1, \dots, s.$$

$(q_i(t), p_i(t))$ 形成一条相轨迹，称为 (守恒) 轨迹



$$d\Omega = dq_1 \dots dq_s dp_1 \dots dp_s$$

是相体积。

设 Γ 为给定初界条件下所有可能的微观状态， \tilde{p}_{ik} 为 i 粒子在 k 相状态的几率，即

$$p_{ik} = \frac{\tilde{p}_{ik}}{\Gamma} = \frac{\tilde{p}_{ik}}{\int \tilde{p}_{ik} d\Omega} \text{ 是概率密度}$$

状态出现于 $d\Omega$ 内几率。 $\tilde{p} = \frac{\Gamma}{\int \tilde{p}_{ik} d\Omega}$ 称为几率密度

① 守恒方程

~~用动量方程代入~~ $\frac{\partial \tilde{p}}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial}{\partial p_i} (\tilde{p} \vec{v}_i) = 0 \quad (1)$

~~用动量方程代入~~ $\frac{d\tilde{p}}{dt} = \frac{\partial \tilde{p}}{\partial t} + \sum_i \int \frac{\partial \tilde{p}}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \tilde{p}}{\partial p_i} \dot{p}_i \underset{A}{=} 0$

~~用动量方程代入~~ $= -\tilde{p} \sum_i \left\{ \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right\} \underset{B}{=} 0$

~~用动量方程代入~~ $\frac{\partial \tilde{p}}{\partial t} + \sum_i \left\{ \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} - \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right\} = 0. \quad (2)$

~~用动量方程代入~~ $\frac{\partial \tilde{p}}{\partial t} + \sum_i \left\{ \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} - \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right\} = 0. \quad (2)$

* 列维定理是相空间代表类密态的运动方程。是力学定律，但它为经典假设提供了依据。

* 假设条件：用相空间代替经典的空间；

② Schrödinger eq. 代替波动方程；

守恒项及几率密度：

~~①~~ $O(t) = e^{iHt/\hbar} O e^{-iHt/\hbar}$

~~②~~ $O(t) = e^{iHt/\hbar} e^{iHt/\hbar} O e^{-iHt/\hbar} + e^{iHt/\hbar} O e^{-iHt/\hbar}$

~~③~~ $O(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} [H, O], \quad O(t) \text{ 高速。}$

~~④~~ $\frac{\partial O}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [O; H] = 0 \quad \text{对称方程。}$

$$\bar{O} = \sum_n \bar{O}_n \exp(in\Omega t) = \text{Tr } \bar{O}$$

33.2 量子统计力学

(1)

- * 对量子力学，我们用波函数或态矢量来代替经典力学相空间的代表算。设子系统波函数为 ψ_n 或 $|n\rangle$, $\langle n| A_n = \langle n|\hat{A}|n\rangle$ 是力学场的可观测量平均值。

对这个子系统，我们考虑着一个子系统态 $|n\rangle$, $n=1, \dots$ 来表示 n 的简单波，即有 n 子系统，总波函数为 $\psi_n = \sum_n \psi_n |n\rangle$ 这样， $\rho_{nn} = |\psi_n|^2$ 是一个子系统的概率。这样 $\sum_n \rho_n = 1$ 。这样子系统的统计平均值为

$$\bar{A} = \langle A \rangle = \sum_n \rho_n A_n.$$

- * 伎俩矩阵（或密度矩阵）

$$\hat{\rho} = \sum_n |n\rangle \langle n|. |n\rangle$$
 是一个正交基。

$$\langle ij | = \delta_{ij}; \hat{\rho}$$
 和 A 的矩阵是

$$\rho_{ij} = \langle ij | \hat{\rho} | ij \rangle = \sum_n \langle ij | n \rangle \langle n | ij \rangle$$

$$A_{ij} = \langle ij | A | ij \rangle. \quad \rho_{ij} = \sum_n \rho_n \langle ij | n \rangle \langle n | ij \rangle$$

$$\hat{\rho} = \sum_{ij} \rho_{ij} A_{ij} = \text{Tr}(\hat{\rho} A), \text{Tr} \hat{\rho} = 1.$$

33.3 微正则力学

- * 经典微正则力学， (E, N, V) 不变的条件，孤立系。时间演化 $\frac{dP}{dt} = 0$ ，若平行于物理量不随时间变，则要求 $\frac{dP}{dt} = 0$ 为必要条件。即在一条相轨迹道内， P 为常数。或在一条相轨道（ E 一条轨道内 $dE=0$ ）内 P 为常数。但这不能保证 (E, N, V) 相同。微正则力学的基本假设是， $H = E + p$ 时 $P = \text{Const}$. $H \neq E$ 时， $P = 0$ 。若将 E 视为一参数很困难，量子力学也是

$$P = \begin{cases} C, & \text{当 } E \leq H < E + \Delta E \\ 0, & \text{otherwise.} \end{cases}$$

$$\lim_{\Delta E \rightarrow 0} C \int_{E-E}^{E+E} dE = 1, \quad \bar{O}(E, P) = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} C \int_{E-E}^{E+E} O dE.$$

- * 历史观：几率原理或微正则力学意味着只要时间足够长， (E, N, V) 对应的微观状态都可能出现。即历史观。但这个历史观是由假设也存在宏观上不可忽略的外界一相作用导致的。而不是由牛顿定律，即从玻尔兹曼的宏观历史观。

* \hat{P}^m 力学方程

$|n\rangle$ 满足 Schrödinger eq.

$$i \frac{\partial}{\partial t} |n\rangle = \hat{H} |n\rangle$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} \hat{P} = \sum_n \left\{ \left(i \frac{\partial}{\partial t} |n\rangle \right) \hat{\rho}_n \langle n | - \langle n | \hat{\rho}_n \left(-i \frac{\partial}{\partial t} \langle n | \right) \right\}$$

$$\leftarrow \hat{H} \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H} = [\hat{H}, \hat{\rho}]$$

$$\therefore \frac{\partial}{\partial t} \hat{P} + i[\hat{H}, \hat{\rho}] = 0.$$

(\hat{P}^m Heisenberg eq.)

(1)

* 量子微正则力学：① 加半格的金固性

$$(2) \quad \rho_{nn} = \begin{cases} C, & E_n = E \\ 0, & E_n \neq E, \end{cases} \quad n \otimes \text{是基波的标志}$$

即若 E_n 为 E ，则 ρ_{nn} 为 C ，否则为 0。

$$(\text{由 } \sum_n \rho_{nn} = C (\sum_n \delta_{nn}) = 1)$$

$$(\text{由 } \sum_n \rho_{nn} = \sum_n \frac{1}{N(E, V, N)} = \frac{1}{N(E, V, N)}). \quad \text{令}$$

$$\begin{aligned} N(E, V, N) &= \left(\sum_n \delta_{nn} \right), \quad \text{且} \\ C &= \frac{1}{N(E, V, N)}. \end{aligned}$$

注：半格

33.4 微正则力学中宏观统计

经典：

$$\bar{A} = \int A(E, P) P dE$$

$$\Rightarrow \bar{A} = \frac{1}{N!} \frac{1}{\int_{E-E}^{E+E} A dE} \int_{E-E}^{E+E} A dE$$

$$\text{对于：} \quad \bar{A} = \sum_n \rho_n A_n \quad (E=E_n)$$

第6章 正则系综

§4.1 从微正则系综到正则系综.

正则系综是~~指子系统和大系统接触的平衡系综~~, (T, V, N) 固定, 大系统提供的边界条件.

① A 代表正则系综中的子系统, B 代表大系统.

且 A+B 是一个孤立系 $(E_{\text{total}} = E_A + E_B, N_{\text{total}} = N_A + N_B)$.

若 A 和 B 在相互作用忽略时, $E_{\text{total}} = E_A + E_B$. 且 $S(E)$ 为 A+B 的总熵, 当 A 处于某一状态, B 可处于 $S_B(E_A)$ 状态. \therefore A 子系统处于该状态的几率

$$P_{A^n} = \frac{S_B(E_A)}{S(E)}$$

E_A 对 E_A 偏离小的能量差忽略. 由 $E_A < E_B, E_A < E_{\text{total}}$ 在考虑中. B 是体积元不重要, 我们只用一个自由子系统来代替指定. 由上式得

$S_B(E_A) \sim (E_A - E_A)^M, M \sim O(\omega) \sim O(N).$ 由于 M 很大, $E_A^M (1 - \frac{E_A}{E_A})^M = E_A^M (1 - \mu \frac{E_A}{E_{\text{total}}} + \dots)$ 二项式展开把 μ 忽略不考虑.

内能

$$\bar{E} = \sum_n E_n P_n = \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-\beta E_n}$$

$$= \frac{1}{Z} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_n e^{-\beta E_n} \right) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

热强度: $P_{\text{on}} = -\frac{\partial E_n}{\partial V},$

$$P = \sum_n P_n S_n = -\frac{\partial E_n}{\partial V} e^{-\beta E_n} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z$$

$$dS = \frac{d\bar{E}}{T} + \frac{P}{T} dV = k_B (\beta d\bar{E} + \beta P dV)$$

$$= k_B \left(-\beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z + \frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z \right)$$

$$= k_B \left(\ln \frac{1}{Z} - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right)$$

$$\therefore dS = k_B \left(\ln \frac{1}{Z} - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right)$$

$$F = \bar{E} - TS = -k_B T \ln \frac{1}{Z}$$

§4.3 ~~统计力学~~ 能量. 能子极限高维数极限
(~~统计力学~~ 热力学论中, 温度同方差. 或方均根. 和时方差, $(\bar{E} - \bar{E})^2 / \bar{E}^2$, 或 $\sqrt{(\bar{E} - \bar{E})^2 / \bar{E}}$)

安乐院

$$(E_A - E_A)^M = e^{M \ln (E_A - E_A)}$$

$$\ln (E_A - E_A) = \ln E_A + \ln (1 - \frac{E_A}{E_A}) = \ln E_A - \frac{E_A}{E_A} - \frac{1}{2} \left(\frac{E_A}{E_A} \right)^2 + \dots$$

这时, 可以把 $O(\frac{E_A}{E_A})$ 忽略掉. $\therefore P_{A^n}$

$$P_{A^n} = \frac{1}{Z(E)} e^{\ln Z_B} = \frac{1}{Z(E)} e^{\ln Z_B(E) - \frac{\partial \ln Z}{\partial E} E_A + \dots}$$

$$\approx \frac{1}{Z(E)} e^{-\beta E_A} \triangleq \frac{1}{Z} e^{-\beta E_A}$$

其中 $\beta = \frac{\partial \ln Z}{\partial E}$, β 大系统决定, 从而得

$\beta = \frac{1}{k_B T}$. k_B 是 Boltzmann 常数, T 是温度.

$$P_{A^n} \equiv P_n, \quad \sum_n P_n = 1, \quad \Rightarrow \quad Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

$E_A = E_n, \quad Z$ 就是正则子系综的总数.

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta H} = \sum_n \langle n | e^{-\beta H} | n \rangle = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

§4.2 直力图

$$\bar{E} = \frac{\text{Tr}(A e^{-\beta H})}{Z} = \frac{1}{Z} \sum_n \frac{h \nu e^{-\beta E_n} c}{10^{34} \text{J.s} \cdot 10^{19} \text{Hz} \cdot \text{m}^3 \cdot 10^{20} \text{kg}}$$

$$\bar{E} = \sum_n A_n P_n = \frac{1}{Z} \sum_n \langle n | A | n \rangle e^{-\beta E_n} \rightarrow \begin{cases} \text{没} \\ 3 E = E \\ -P \beta \end{cases}$$

$$= \frac{1}{Z} \sum_n \langle n | A e^{-\beta H} | n \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr}[A \hat{e}^{-\beta H}]$$

$$(\bar{E} - \bar{E})^2 = (\bar{E}^2 - 2\bar{E}\bar{E} + \bar{E}^2) = \bar{E}^2 - \bar{E}^2$$

$$\bar{E}^2 = \sum_n E_n^2 P_n = \dots = \bar{E}^2 - \frac{2\bar{E}}{\partial \beta}_{N,V}$$

$$\therefore (\bar{E} - \bar{E})^2 = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}_{N,V} = k_B T \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{1}{\beta} T^2 C_V$$

∴ 拉格朗日极值

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = \frac{\sqrt{k_B T^2 C_V}}{\bar{E}} \propto \frac{\sqrt{N}}{N} \frac{1}{\bar{E}^2 M}$$

$$\propto T \cdot \frac{\sqrt{k_B C_V T N}}{AT \cdot N} \propto \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{N} \quad \begin{array}{l} \text{部分} \\ \text{部分} \\ \text{部分} \end{array}$$

* 拉格朗日极值是错的, $N, V \rightarrow \infty$, 但子系统密度不变: $n = \frac{N}{V}$ 固定.

* 我们前面都用对数表示, $\frac{1}{N} \ln Z$ 平均热力学量 $\lambda_T = h/(2\pi m k_B T) \ll \bar{E}_T$ (平均热力学量)

$\Delta E = E_n - E_{n-1} \ll k_B T$ 时, 可用经典力学.

$$\text{这时: } Z = \frac{1}{N! h^N} \int d\Omega e^{-\beta H(\Omega)}$$

$$\bar{E} = \frac{1}{N! h^N} \int (d\Omega) A e^{-\beta H}$$

3.4.4 应用：非理想气体的状志方程

模型： $E = k + V = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i,j} \phi_{ij}$

$$\phi_{ij} = \phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \stackrel{\text{类}}{=} f(r) \sim r^{-12}$$

$$Z_N = \int(d\Omega) e^{-\beta(E+V)}$$

$$(d\Omega) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d\vec{p}_1 \cdots d\vec{p}_N d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N$$

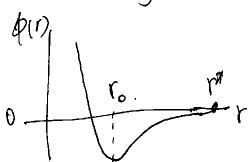
对运动积分非常简单，故直接求解。

$$Z_N = \frac{1}{N! h^{3N}} Q_N(\beta, V), \quad \text{且 } \beta \text{ 是极小值。}$$

$$Q_N = \int d\vec{p}_1 \cdots d\vec{p}_N e^{-\beta \sum_{i,j} \phi_{ij}} = \int(d\vec{r}) \prod_{i,j} e^{-\beta \phi_{ij}}$$

是径向函数的乘积。对理想气体， $\phi_{ij} \rightarrow 0$, $Q_N = V^N$

我们假设 ϕ_{ij} 是短程力，(例如，Lennard-Jones)



r^* 表示势能 $\sim 10^{-8} \text{ cm} \sim 1 \text{ nm}$
 $r < r_0$, 为简并态
 $r > r^*$, 分开

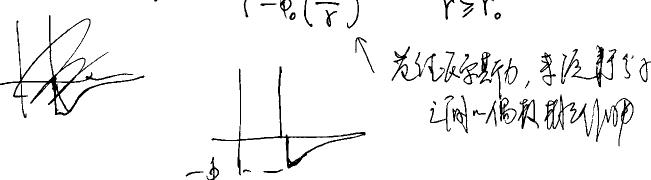
$$\left. \begin{aligned} \bar{\phi} \approx \phi_{ij} &= e^{-\beta \phi_{ij}} \\ f(r) &\Rightarrow \begin{cases} 1, & r \rightarrow 0, (\phi \rightarrow \infty) \\ 0, & r > r^*, (\phi \rightarrow 0) \end{cases} \end{aligned} \right\} r > r_0, \text{ 为简并态}$$

$$= \frac{N k_B T}{V} \left[1 - \frac{N}{2V} \int d\vec{r} f(r) \right]$$

$$B_z = -\frac{N}{2} \int d\vec{r} f(r) \quad \text{即 } f = \text{径向函数}$$

(用) 径向分布

$$\phi(r) = \begin{cases} +\infty & r < r_0 \\ -\phi_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 & r > r_0 \end{cases}$$



$$B_z = -\frac{N}{2} \int_0^{\infty} (e^{-\phi(r)/k_B T} - 1) 4\pi r^2 dr$$

$$= 2\pi N \left[\int_0^{r_0} r^2 dr - \int_{r_0}^{\infty} (e^{-\phi(r)/k_B T} - 1) r^2 dr \right]$$

(因 $\phi \ll k_B T$)

$$\approx 2\pi N \left(\frac{r_0^3}{3} - \phi_0 \frac{r_0^3}{3k_B T} \right) = Nb - \frac{Na}{k_B T}$$

$$\therefore p = \frac{N k_B T}{V} \left(1 + \frac{Nb}{V} \right) - \frac{Na}{V^2} \approx \frac{N k_B T}{V(1 - \frac{Nb}{V})} - \frac{N^2 a}{V^2}$$

$$\Rightarrow \left(p + \frac{N^2 a}{V} \right) (V - Nb) = N k_B T$$

麦克斯韦方程

$$\begin{aligned} Q_N &= \int(d\vec{r}) \prod_{i,j} (1 + f_{ij}) \\ &= \int(d\vec{r}) \left(1 + \sum_{i,j} f_{ij} + \sum_{i,j} f_{ij} \sum_{i,j} f_{ij} + \dots \right) \end{aligned}$$

假设 $e^{-\beta \phi(r_0)} - 1 \ll 1$, 即 $e^{-\beta \phi(r_0)/2} \ll 1$, 则至

而 $f_{ij} \ll 1$ 可忽略

$$Q_N \approx \int(d\vec{r}) (1 + \sum_{i,j} f_{ij})$$

$$= V^N + \frac{1}{2} N(N-1) V^{N-2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_{12}$$

作积分变换 $\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 = \vec{r}$, $d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \frac{1}{2} \pi r^2 dr$

$$\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_{12} = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 f_{12} \approx \sqrt{\int d\vec{r} f(r)}$$

$$\therefore Q_N \approx V^N \left(1 + \frac{1}{2} (N^2 - N) / V^2 \cdot \int d\vec{r} f(r) \right)$$

$$\approx V^N \left(1 + \frac{N^2}{2V} \int d\vec{r} f(r) \right)$$

$$\ln Q_N = N \ln V + \ln \left(1 + \frac{N^2}{2V} \int d\vec{r} f(r) \right)$$

$$\approx N \ln V + \frac{N^2}{2V} \int d\vec{r} f(r) \quad \text{准分子数}$$

方法,

$$\begin{aligned} \beta p &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_N = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Q_N \\ &= k_B T \left[\frac{N}{V} - \frac{N^2}{2V^2} \int d\vec{r} f(r) \right] \end{aligned}$$

3.5 理想气体

与实际气体类似，温度同时变化系数

$$E_T = E_A + E_B, \quad N_T = N_A + N_B.$$

$$\rho_n = \rho_{A,n} = \frac{S_B(N-n, E_T - E_A)}{S_L(N, E_T)}$$

$$= \frac{1}{S_L(N, E_T)} e^{\ln S_B(N-n, E_T - E_A)}$$

$$= \frac{S_B(N, E_T)}{S_L(N, E_T)} e^{-\frac{\partial \ln S_B(N, E_T)}{\partial N_T} n_A - \frac{\partial \ln S_B(N, E_T)}{\partial E_T} E_A}$$

$$= \frac{1}{S_L(N, E_T)} e^{\beta n_A - \beta E_A}$$

去掉 A 的指标， $N_A \rightarrow N$, $E_A \rightarrow E_n$

$$\rho_n = \frac{1}{S_L(N, E_T)} e^{-\beta(E_n - MN)}$$

$$\text{由 } 1/2-\text{规则}, \sum_{n=0}^{\infty} \sum_n \rho_{n,n} = 1$$

$$\Rightarrow \Sigma_G = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta MN} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta MN} \Sigma_N = T_T e^{-\beta(\hat{A} - MN)}$$

* 直接子体系在凝聚态物理中最常用。

(effective) $\mu = \text{Fermi energy}$.

$$\star \bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \mu \ln Z_G = -k_B T \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_G \right)_T$$

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_G$$

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_G$$

$$S = k_B \left(\ln Z_G - \alpha \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_G - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_G \right)$$

$\alpha = -\frac{\partial \mu}{\partial \beta}$

$$F = -k_B T \ln Z_G + P_B T \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln Z_G$$

$$\Psi = -k_B T \ln Z_G$$

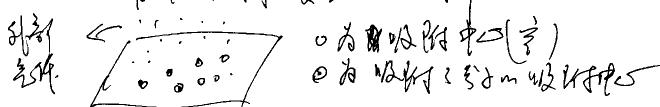
* 能级和粒子数随 N 变化 $\sim \frac{1}{N}$.

* 经典极限

$$Z_G = \sum_N e^{-\mu N} Z_N$$

$$Z_N = \frac{1}{N! h^3} \int d\Omega_N e^{-\beta E_N}$$

* 应用举例：固体表面吸附速率



考虑后， $\mu = \text{升高气压化趋势}$ ，设基为理想气体，见 [8.9.9]

$$e^{-\beta \mu} = \frac{(2\pi mk_B)^{3/2} k_B T}{P h^3}$$

$$\text{于是 } \Theta = \frac{\bar{N}}{N_0} = \frac{P h^3}{P h^3 + (2\pi m)^{3/2} (k_B T)^{5/2} e^{-\epsilon_0/k_B T}}$$

↑↑, ↑↑; ↑↑, ↓↓.

补充习题

1. 用巨正则系综计算单原子分子理想气体一维运动能级。

2. 见书 8.9, 8.10, 8.12

讲
自
记

$\Theta = \frac{\bar{N}}{N_0} = \frac{\text{被吸收的单分子}}{\text{总分子数}}$ (3)
根据部分数即分子数，~~与~~ & 部分数即分子数
 $N \rightarrow \bar{N}$. (T, μ, V) 不变，设分子吸收时在能级 $-\epsilon_0$, 则 $E_N = -N\epsilon_0$.

$$\sum_{N=1}^{N_0} \sum_n e^{-\alpha N - \beta E_N} = \sum_{N=0}^{N_0} \sum_n B(\mu + \epsilon_0) N$$

n 表示 N 分子占据 ~~了~~ N_0 分子数中 n 分子
↑ 对应于指定状态，这样状态一定有

$$\frac{N_0!}{N! (N_0-N)!}, \text{且能取整数.}$$

$$\therefore \sum_n = \frac{N_0!}{N! (N_0-N)!}$$

$$\sum_{N=1}^{N_0} \frac{N_0!}{N! (N_0-N)!} e^{\beta(\mu + \epsilon_0)} N$$

$$= (1 + e^{\beta(\mu + \epsilon_0)})^{N_0}$$

$$\begin{aligned} \bar{N} &= -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln Z_G = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_G \Big|_T \\ &= N_0 \frac{\partial}{\partial \mu} e^{\mu + \beta \epsilon_0} = \frac{N_0 e^{\beta(\mu + \epsilon_0)}}{1 + e^{\beta(\mu + \epsilon_0)}} \end{aligned}$$

$$\therefore \Theta = \frac{\bar{N}}{N_0} = \frac{1}{1 + e^{-\beta(\mu + \epsilon_0)}}$$

奇偶量子统计 $d=3, 2, 1$.

这里，我们讨论量子统计。对 $d=3$, 粒子是 ~~玻色子~~ either bosons or fermions. 对 $d=2$, ~~是~~ ~~是~~ Anyons.
对 $d=1$, 统计规则依赖于相对论。

§ 6.1 用巨正则系综导出 Bose 和 Fermi 统计

$$Z_G = \sum_{N=0}^{N_0} \sum_{S(N \text{ fixed})} e^{-\mu N - \beta E_N}$$

$(S$ 为状态)

把 $E_{N_1} = E_{N_2} = \dots = E_N$ 与 E_N 放在一起

$$\sum_{N=0}^{N_0} \sum_{E_N} \sum_{S(E_N \text{ fixed})} e^{-\mu N - \beta E_N}$$

$E_N = \epsilon_N$

对自由能 $F = \sum_x a_x E_x$, $N = \sum_x a_x$
{ a_x 为一个子系统的分布}.

$$\begin{aligned} \sum_{N=0}^{N_0} \sum_{E_N} \sum_{S(E_N \text{ fixed})} e^{-\mu N - \beta \sum_x a_x E_x} &\sim \prod_{x=1}^{N_0} a_x^{-\beta \epsilon_x} e^{-\sum_x (\mu + \beta \epsilon_x) a_x} \\ &= \prod_{x=1}^{N_0} W(\epsilon_x) e^{-\sum_x (\mu + \beta \epsilon_x) a_x} \end{aligned}$$

这里 $\{a_x\}$ 表示了所有可能分布 (各种能级,
各种状态).

对易子

$$W_\lambda = \frac{g_\lambda!}{\alpha_\lambda!(g_\lambda - \alpha_\lambda)!}$$

$$W_\lambda = \frac{(g_\lambda + \alpha_\lambda - 1)!}{\alpha_\lambda!(g_\lambda - \alpha_\lambda)!}$$

$$\sum_{\alpha_\lambda} = \sum_{\alpha_\lambda \in \Gamma} \prod_\lambda [W_\lambda e^{-(\alpha + \beta \epsilon_\lambda)} \alpha_\lambda]$$

$$= \sum_{\alpha_1} \dots \sum_{\alpha_\lambda} \prod_\lambda [W_\lambda e^{-(\alpha + \beta \epsilon_\lambda)} \alpha_\lambda]$$

$$= \prod_\lambda \left(\sum_{\alpha_\lambda} e^{-(\alpha + \beta \epsilon_\lambda)} \alpha_\lambda \right)$$

$$\sum_\lambda^{(F)} = \sum_{\alpha_\lambda=0}^{g_\lambda} \frac{g_\lambda!}{\alpha_\lambda!(g_\lambda - \alpha_\lambda)!} e^{-(\alpha + \beta \epsilon_\lambda)} \alpha_\lambda = [1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_\lambda}]^{g_\lambda}$$

($\alpha_\lambda \leq g_\lambda$)

$$\sum_\lambda^{(B)} = \sum_{\alpha_\lambda=0}^{\infty} \frac{(g_\lambda + \alpha_\lambda - 1)!}{\alpha_\lambda!(\alpha_\lambda - 1)!} e^{-(\alpha + \beta \epsilon_\lambda)} \alpha_\lambda$$

$$(利用) (1-x)^m = \sum_{n=0}^m \frac{(m+n-1)!}{n!(m-1)!}$$

$$= (1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon_\lambda})^{\sum_\lambda}$$

$$\therefore \sum_\lambda = \prod_\lambda (\pm e^{-\alpha - \beta \epsilon_\lambda})^{\alpha_\lambda}.$$

$$\therefore \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = e^{i\alpha_{12}} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots)$$

对易子, 由 Pauli 交换律

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_1, \vec{r}_3, \dots) = 0.$$

$$\text{or } \lim_{\vec{r}_1 \rightarrow \vec{r}_2} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = 0 \quad \text{Pauli 交换律}$$

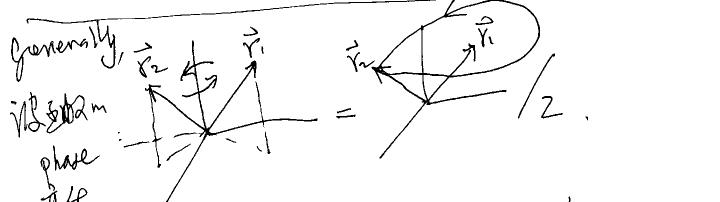
$$\text{即 } \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = -\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \dots), \text{ 且 } \alpha_{12} = \pi \neq \frac{\pi}{2} \pi$$

且 Boson:

$$\lim_{\vec{r}_1 \rightarrow \vec{r}_2} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = 0, \quad \cancel{\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = 0}$$

$$\lim_{\vec{r}_1 \rightarrow \vec{r}_2} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = \lim_{\vec{r}_1 \rightarrow \vec{r}_2} \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \dots) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_1, \dots)$$

$$\neq 0. \quad \therefore \alpha_{12} = 0 \pm 2n\pi.$$



在三维空间, \vec{r}_1 绕 \vec{r}_2 转一圈没有相移

障礙, 说明 α_{12} 为 0 即 $\alpha_{12} = 0$, 有 phase

$$e^{i\phi} = e^{i2\pi n} \Rightarrow n = \text{odd, fermion} \quad \text{三维空间上}\downarrow$$

$$n = \text{even, boson} \quad \text{只取 boson or fermion}$$

$$\ln Z_\alpha = \pm \sum_x g_x \ln (\pm e^{-\alpha - \beta \epsilon_x})$$

* 求 \bar{Z}_3 (费米子的简单分布)

$$\bar{Z}_3 = \sum_N \sum_{\alpha_3} \alpha_3 \langle N \rangle$$

$$= \frac{1}{Z_\alpha} \sum_{\alpha_3} \alpha_3 \left(\sum_{\alpha_3} \alpha_3 W_3 e^{-(\alpha + \beta \epsilon_3)} \alpha_3 \right)$$

$$\cdot \prod_{\alpha_3} \frac{1}{Z_3}$$

$$= \frac{1}{Z_3} \sum_{\alpha_3} \alpha_3 W_3 \langle e^{-(\alpha + \beta \epsilon_3)} \alpha_3 \rangle$$

$$= -\frac{1}{Z_3} \frac{\partial}{\partial \alpha} Z_3 = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln Z_3.$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \alpha} (\pm g_\alpha \ln (\pm e^{-\alpha - \beta \epsilon_\alpha}))$$

$$= \frac{g_\alpha}{e^{\alpha + \beta \epsilon_\alpha} \pm 1}.$$

§ 6.2 $\frac{1}{N}$ (统计和波函数 (n 个粒子))

设 $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ 是 N 个粒子波函数。

我们交换 \vec{r}_i, \vec{r}_j 的坐标, 根据微进律得 n 重对称

$$|\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{i-1}, \vec{r}_i, \vec{r}_j, \dots)|^2 = |\psi(\dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots)|^2.$$

互-对称

$$\bullet \neq 0. \neq \bullet,$$

168n

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \propto (z_1 - z_2)^\alpha, \quad z_1 \text{ 和 } z_2 \text{ 交换}$$

$$\Rightarrow (z_2 - z_1)^\alpha = (-1)^\alpha (z_1 - z_2)^\alpha. \quad \text{有 } -1 \text{ 个 } \frac{1}{2} \pi$$

phase $\propto e^{i\alpha \pi}$. 下面将详细讨论之,

(这称为 anyon, $\frac{1}{2} \pi$ 粒子).

互-对称

$$\begin{array}{c} \bullet \\ \bullet \end{array}$$

二重对称 ψ 只能通过 π 相移, \therefore 一维波动方程必须与 ψ 的对称性有关, \therefore 我们也将其简单化一下吧.

§ 6.3 热力学与统计力学 (Feynmann
statistical mechanics)

$$f = \frac{e^{-\beta H}}{T e^{-\beta H}}, \quad f(\beta) \geq 1 \text{ は常に成り立つ}.$$

$\tilde{\phi} = e^{-\beta H}$ 是 normalized in 庫茲維許

$$-\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\tilde{\varphi}_{ij})_{\text{梯度表示}}$$

$$= \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \delta_{ij} e^{-\beta E_i} \right) = \left(\delta_{ij} E_j e^{-\beta E_i} \right)$$

$$= \left(E_{\gamma}(\tilde{f}_{ij}) \right) = H^{\tilde{f}}.$$

$$\therefore -\frac{\partial \tilde{f}}{\partial x} = H\tilde{f}, \quad (\tilde{f}^{(0)} = 1).$$

$$\therefore -\frac{\partial \tilde{f}}{\partial \tilde{g}} = 1 + \tilde{g}, \quad (\tilde{g}(0) = 1).$$

这是游行方队，在队伍表演时，左边游行者

$$\therefore \frac{\partial \tilde{f}(x'; \beta)}{\partial \beta} = H x \tilde{P}(xx'; \beta). \quad \cancel{\text{H}}$$

$$\tilde{\varphi}(x|x';\omega) = \delta(x-x').$$

Formatte: ~~\approx~~ ~~H~~ ~~$=$~~ $\approx \tilde{}$ redefine: \approx $\tilde{}$

$$\hat{f}(x) = \frac{\partial}{\partial u} \hat{f}(u) = \hat{f}'(u),$$

$$\text{Formally : } \tilde{f}(u) = e^{-Hu/k}$$

由自由能 S 定義得 $\dot{x}(t) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial S}{\partial t}$

$$S = \int_0^u dt L(\tau)$$

$$L(\tau) = \frac{m}{2} (\dot{x}(\tau))^2 - \frac{1}{2\hbar} \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \delta(x - x')$$

$$\delta(x - x') = \frac{1}{2\pi\hbar E} e^{-\frac{(m/\hbar)(x-x')^2}{2E}}$$

$$Z = \text{Tr } \rho, \text{ 在坐标空间}$$

$$Z = \int dx g(x) e^{-\int_0^{t_h} dx L}$$

这时任何操作分子链都对，对正负子序

$$Z_g = \int Dg(x) e^{-S_g}, \quad S_g = S - \mu N.$$

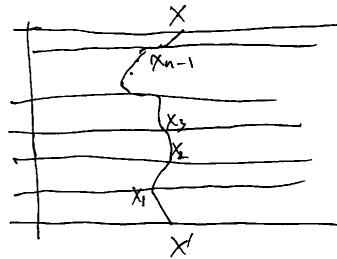
$$[t\beta] = [t], \quad \text{and} \quad u = \text{NE}$$

$$\varphi(u) = e^{-Hc/t} e^{-Hc/t} \dots e^{-Hc/t}$$

$$= \varphi_0 \varphi_1 \dots \varphi_n.$$

左生有表象：

$$p(x, x'; u) = \int \cdots \int p(x, X_{n-1}; \varepsilon) p(X_{n-1}, X_{n-2}; \varepsilon) \cdots p(X_2, X_1; \varepsilon) p(X_1, x'; \varepsilon) dX_{n-1} \cdots dX_1.$$



$$n \rightarrow \infty, \quad \varepsilon \rightarrow 0, \quad n\varepsilon = u.$$

$$\rho(x, x'; u) = \int \mathcal{D}x' \Phi[x(u)]$$

$$\hat{\Phi}[x(u)] = \lim_{\substack{\epsilon \rightarrow 0 \\ u = \epsilon n}} \varphi(x, x_{n-1}; \epsilon) \cdots \varphi(x_1, x'; \epsilon).$$

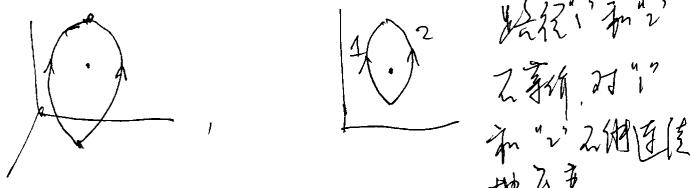
$$[D(X)] \quad \text{Def } X(u) = \lim_{n \rightarrow \infty} dx_1 \cdots dX_{n-1} .$$

6.4 传播子、群组和其他: $d=2$. (12)

partition function \hat{f} in $t \rightarrow it$, 把虚数部分
移到 t 里去， $i \int dt L$

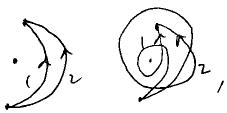
$$P(\vec{x}, \vec{\dot{x}}; t) = \int d\vec{x} e^{-i \int_0^t dt' L}$$

④ x是对话有可能的执行机制。在之使用前，
执行路径对某些执行障碍是无之至。但至二假定



$$\therefore \partial x \rightarrow \partial \cancel{\phi(x)} \phi(x) \partial x$$

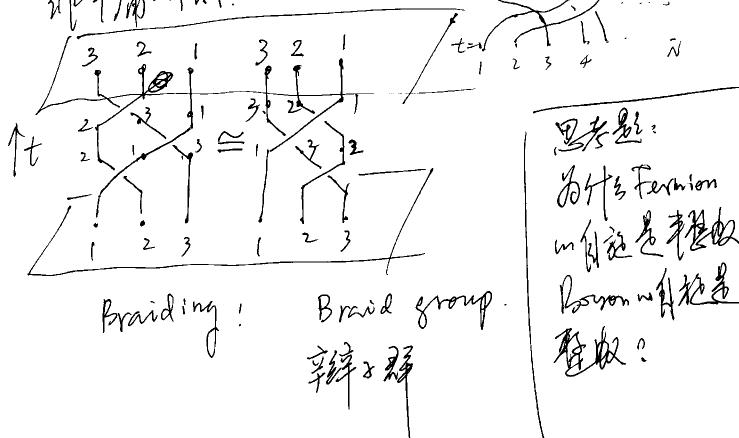
后一阶段中所有路径都可以连接互通，也就是说在该阶段中所有可互连的路径都连通了。



- 圈 = 1 圈, ...

但沒有足夠理由說 $\psi(\mathbf{r})$ 都有局域性。量子力学告訴我們 $\psi(\mathbf{r})$ 是一個波，但由 $\psi(\mathbf{r})$ 的相位中無法得知之是否說明 $\psi(\mathbf{r})$ 在一个 phase factor, $D\theta |\psi(\mathbf{r})| = 1$.

若二個空間有 N 個粒子，則記 $R^{2N} = \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N = M_N$, 並依此空間，並非普通， \therefore 有很多可能的 m 演變。



(4b)

對 N 個粒子，有 $B_N(R^2)$ 。

B_N 中 n 次有群之 (无限, nonabelian) 部分用 n 個鄰近 = σ_i 且 n braid ing 產生，記 σ_i 是 $x_i \times x_{i+1}$ in M_N 之換，且左邊由 σ_i 立右邊 σ_i^{-1} 之：

$$\begin{array}{c} \sigma_i \\ x_i \quad x_{i+1} \end{array} = \sigma_i \quad \sigma_i^{-1} = \begin{array}{c} x_{i+1} \quad x_i \\ x_i \quad x_{i+1} \end{array} = I = \sigma_i \sigma_i^{-1} = \sigma_i \sigma_i$$

且 $\sigma_i \sigma_j \sigma_i = \sigma_j \sigma_i \sigma_j$

$$\sigma_i \sigma_{i+1} \sigma_i = \sigma_{i+1} \sigma_i \sigma_{i+1}$$

即：

$$\begin{array}{c} \sigma_i \\ x_i \quad x_{i+1} \end{array} = \begin{array}{c} \sigma_i \\ x_{i+1} \quad x_i \end{array}$$

稱 σ_i 為 σ_i
Non-abelian group
但一個子羣
Abelian 三維
 \Rightarrow 旋轉群 S_3

$$\sigma_i \sigma_k = \sigma_k \sigma_i \quad (k \neq i \pm 1)$$

這就是 \rightarrow 繞 + 繞會有干涉子。設

$\phi_\theta(\sigma_i)$ 是生成 σ_i - 一個表示。 $\phi_\theta(\sigma_i) = e^{-i\theta}$
滿足群之群關係。 $(0 \leq \theta < 2\pi)$ 。當 $\theta=0$, \Rightarrow Real
之 ψ , 當 $\theta=\pi$, \Rightarrow Fermi (半) ψ . $\theta=2\pi$ 之 ψ 。
之 ψ 之 ψ 。

$$\vec{r}_i \rightarrow \vec{r}_{i+1} \quad (4b)$$

$$\therefore \phi_\theta(\sigma_i^{\pm 1}) = e^{\mp i\theta} = \exp \left[\mp i\frac{\theta}{\pi} \sum_j \Delta \phi_{ij} \right]$$

其中只有 $\Delta \phi_{i,i+1} = \pm \pi$, 其他 $\Delta \phi_{ij} = 0$.

推广到 $\vec{r}_i - \vec{r}_{i+1}$:

$$\phi_\theta(\psi) = \exp \left(-i \frac{\theta}{\pi} \int dt \frac{d}{dt} \sum_j \Delta \phi_{ij} \right), \quad \psi = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N).$$

$$\therefore \text{传播 } K(r't'; r't) = \int \exp \left(i \int_{r'}^{r'} dt \left[L - \frac{\theta}{\pi} \frac{d}{dt} \sum_j \Delta \phi_{ij} \right] \right) d\vec{r}(t')$$

現在考慮 ψ 跟 K 之關係。記 $\psi(r,t)$ 是 ψ 之 r 之單值。

$$\psi(r,t) = \int dr' K(r't'; r't) \psi(r',t).$$

這 ψ 是 M_N 中 n 之 ψ 。實數

$$\tilde{\psi}(r,t) = \exp \left\{ -i \frac{\theta}{\pi} \int_{r'}^{r} d\vec{z} \left(\sum_j \Delta \phi_{ij}(z) \right) \right\} \psi(r,t).$$

現在考慮引申之 ψ 之 r 之 ψ 。

如果沒有 braid ing 則,

$$\psi(r,t) = \int d\vec{r}' K(r't'; r't) \psi(r',t).$$

這 $\tilde{\psi}(r,t)$ = $\exp \left\{ -i \frac{\theta}{\pi} \int_{r'}^{r} d\vec{z} \left(\sum_j \Delta \phi_{ij} \right) \right\} \psi(r',t)$, \therefore 之 $\tilde{\psi}$ 有 braid ing 關係。由 ψ 之 ψ ，(r' 是 r 之 ψ ， $t=0$)，由

$$\tilde{\psi}(r',t) = \int d\vec{r} d\vec{r}' K(r't'; r't) \tilde{\psi}(r',t)$$

t 之 ψ 從 $t \rightarrow t'$ 之 ψ 之 t 之 ψ 。

若把 ψ

$$\tilde{\psi}(r,t) = \prod_{i,j} \frac{(z_i - z_j)^{\theta/4\pi}}{|z_i - z_j|^{\theta/4\pi}} \tilde{\psi}(r',t) \psi(z_i, t).$$

$$= \prod_{i,j} (z_i - z_j)^{\theta/4\pi} f(z_i, t). \quad \text{其中 } f \text{ 是}$$

f 之 ψ 之 ψ 之 ψ 。

§6.4.5 一维统计：相位因子法 (5)

在一维空间，任意波函数需要指定位置和时间
相位接触，所以不能自由选择，统计与相位无关

~~相位与粒子~~：首先，我们推广 Bose
~~统计~~。
~~从 Fermi 统计~~：N个 particle 的振幅是

$$W_{\text{as}} = \frac{[G + (N-1)(1-\delta)]!}{N! [G - N - (1-\delta)]!} \rightarrow \text{物理地讲, 也是一类 Fermi}$$

$$\text{当 } S=0, W_0 = \frac{[G+N-1]!}{N! [G-1]!} = W_B$$

$$\text{当 } S=1, W_1 = \frac{[G+N-1]!}{N! (G-N)!} = W_F$$

$0 < S < 1$, 则是介于 Bose 和 Fermi 之间的情况。

~~如果~~ 有多种 α 及其分布 $\{\alpha_N\}$. 则

$$W = \prod \frac{[G_\alpha + N_\alpha - 1 - \sum_{\beta \neq \alpha} S_{\alpha\beta} (N_\beta - S_{\alpha\beta})]!}{N_\alpha! [G_\alpha - 1 - \sum_{\beta \neq \alpha} S_{\alpha\beta} (N_\beta - S_{\alpha\beta})]!}$$

~~取~~ $S_{\alpha\beta} = S S_{\alpha\beta}$, 则 $S=0, W_B$, $S=1$

$$W_0 = \prod \frac{(G_\alpha + N_\alpha - 1)!}{N_\alpha! [G_\alpha - 1]!}, W_1 = \prod \frac{G_\alpha}{N_\alpha! (G_\alpha - N_\alpha)!} = W_F.$$

例 2: Calogero-Sutherland (Fermion) (2)

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \sum_{i < j} \frac{\lambda^{(i-j)}}{L^2} \sin^{-2} \left(\frac{\pi(x_i - x_j)}{L} \right)^2$$

\rightarrow 1D. 相位作用 $\rightarrow \lambda^{(i-j)} / (x_i - x_j)^2$.

$$S(k, k') = \lambda \delta(k-k') = \delta(k-k') + (\lambda-1) \delta(k+k'),$$

$$\therefore \Theta = 2\pi(\lambda-1) \operatorname{sgn}(k-k').$$

$$\lambda=1 \Rightarrow \text{Fermion}, \quad \lambda=\frac{1}{2} \text{ semion.}$$

$$\lambda=2, \text{ dual semion.}$$

可以根据 Bethe Ansatz 写出“单粒子解” $E(k)$.
这个 $E(k)$ 一般由一个积分方程给出 (但是 CS model):

$$E(k) = \begin{cases} (k^2 - k_F^2)/\lambda, & |k| < k_F \\ k^2 - k_F^2, & |k| > k_F. \end{cases}$$

于是有 Z_G :

$$Z_G = \prod_k \left(1 + e^{-E(k)/T} \right).$$

(~~物理地讲~~)

这里 $S_{\alpha\beta}$ 表示不同“坐标”指称空间的

相位作用.

二进制子.

例 1. 1D 相位因子 ($C=0, 1D$)

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + 2C \sum_{i < j} \delta(x_i - x_j), \quad C > 0.$$

~~周期性边界条件~~ \rightarrow “Fourier” 展开, 互相垂直空间, 总能量 $E = \sum_i k_i^2$.

$\therefore \rightarrow$ 在 k 空间极限下, $k \rightarrow k$

$$S_{kp} \rightarrow S(k, k') = \delta(k-k') + \frac{1}{2\pi} \theta'(k-k')$$

$$\text{其中 } \theta = -2 \tan^{-1}(k/c). \quad (\text{Bethe Ansatz})$$

$$\theta'_{\alpha}(k-k') = \frac{-2c}{c^2 + (k-k')^2}. \quad (\text{Yang-Yang})$$

$$\therefore C \rightarrow \infty, \theta' \rightarrow 0, \quad S(k, k') = \delta(k-k'). \rightarrow$$

idea Fermion

$$\therefore C \rightarrow 0, \quad S(k, k') = -\delta(k-k').$$

idea Boson.
证明一般 C , 请看 $1/fm$ 课件。

第七章 相变、临界现象和量子群论

物理学中不同物理性质的体系并不一定相同, 例如, 固体、液体和气体. 不同的相可以相互转变, 称为相变. 在一些特殊条件下, 两相或三相可以平衡. 这些条件就是相变线、共存. 于是, 可以根据这些画出相图, 并画出参数空间~相图. 根据力学量在相平行时的行为, 可以判定相变.

一级相变: 相变处, 两相无化学位相等, 但 ~~没有~~ ~~有~~ 有一个临界点不相等, 即

$$\mu^a = \mu^b = 0, \quad S^a - S^b = -\left(\frac{\partial \mu^a}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \mu^b}{\partial T}\right)_P \neq 0, \dots$$

二级相变: $\Delta \mu = 0, \Delta S = 0, \Delta T = 0, \dots$ 但

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial T P}, \quad \frac{\partial S}{\partial P} \text{ 不连续或发散.}$$

一些 $\Delta \mu, \Delta S, \Delta T$ 为极值或连续成为零

同样可以定义二级相变. 但二级相变~例子只有

BEC. 三级相变在微扰论还未发展.

($|k-T|$, 有无限级数分支)

§7.1 超导=微观物理现象

超导建立描述=微观物理理论。引入一个新概念：序参量和对称性破缺。

序参量是用于区分两个相的物理量，例如，在石墨烯层中，有顺磁相和铁磁相。在高温时，~~每~~每个电子的自旋取向在空间是随机的，作为其平均值的物理量，序参量 $M = 0$ 。随着温度降低，由于电子之间的库仑相互作用，铁磁相层中的电子自旋趋于同向，平均来说 $M \neq 0$ 。 $M = 0$ 和 $M \neq 0$ 是~~就是~~临界温度 T_c 。

$$\begin{array}{cc} \uparrow\downarrow\rightarrow & \uparrow\downarrow\leftarrow \\ \downarrow\uparrow\rightarrow & \downarrow\uparrow\leftarrow \\ M=0 & M \neq 0 \end{array} \quad \text{对于 } M \text{ 表示铁磁序参量}$$

自旋有“运动不稳定性”（即在 $SU(2)$ 不对称）而在低温， $M \neq 0$ 表明电子自旋都取向某一个方向，“运动不稳定性”的破坏称为“对称性破缺”。降温引起的 $M \neq 0$ 是电子之间相位的调制 m ， m 与

超导理论要先通过自由能和平衡条件
近似序参量展开，从而得出序参量对温度的依赖。林恩书中举了 $H=0$ 时 M 的例子。请看。这里再举一个超导的例子，即所谓 GL 理论。超导体的 Gibbs 自由能为序参量（电子对称性）的函数，至临界点 $g_s(\psi=0) = g_n$ 。 $g_n = f - \frac{1}{2}\psi^2$ 是已知的 Gibbs free energy。展开 $g_s(\psi)$

$$g_s(\psi) = g_n + A|\psi|^2 + \frac{B}{2}|\psi|^4 + \dots \quad (\text{线性极}.)$$

当 $T < T_c$ ， $g_s < g_n$ ， $\therefore A(T) < 0$ ，($\because \alpha(T_c) \Rightarrow$)， \therefore

$$A(T) = (T - T_c) \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{T=T_c}$$

$B(T)$ 是 $|\psi|$ 的系数， \therefore 为 const. 即常数。

$$B(T) = B(T_c) = B_c.$$

~~在~~物理上，需求自由能极小。

$$\frac{dg_s}{d\psi} = 0, \Rightarrow A + B_c|\psi|^2 = 0,$$

$$\Rightarrow |\psi|^2 = -\frac{A}{B_c}. \Rightarrow g_s = g_n - \frac{A^2}{2B_c}$$

序参量“自发对称”， $SU(2)$ 对称也可由一个外场引起，序参量“明显破缺”。序参量是“对称性破缺”的后果。这样“对称性”、“序参量”和“自发破缺”的例子很多：

固液相变 平移不变性 DLRG

液体-液晶 旋转不变性 密度的各向异性

超导-金属 基态波函数恒 电子对称性 $|M| = 0$

玻色-超流 $k=0$ 波函数恒 ODLRG

~~超导-金属~~ ~~零动量~~

$$\text{Cu-Zn} \quad \text{改善固体结构} \quad \text{滑移量} \quad \frac{W_1 - W_2}{W_1 + W_2} \quad \frac{W_1 - W_2}{W_1 + W_2}$$

也有某些不是一级相变，但“序参量”概念仍有用的例子：(体积突变)

气-液相变 一级相变 $P_{\text{liquid}} - P_{\text{gas}} \neq 0$.

超导-金属相变 一级相变， $(\text{超导电子对称性})^2$ 。
(电荷体积突变)

理想玻色-超流 二级相变 $k=0$ 玻色密度

$$\text{另一方面}, \quad g_n - g_s = \mu_0 h C(\tau)/2, \quad (1)$$

\therefore 在 T_c 附近

$$h C(\tau) = \frac{A^2}{\mu_0 B_c} = \frac{(T_c - T)^2}{\mu_0 B_c} \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{T=T_c}$$

$$\Rightarrow h_c \propto T - T_c.$$

GL 理论是由 Landau 提出的一般方程，假设序参量 $|\psi| = \psi_s$ 有空间分布，这样， g_s 也有空间分布，

$$g_s = g_n + A|\psi|^2 + \frac{B}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{2m} |(-i\hbar \nabla \psi)|^2.$$

这是 Gibbs 自由能为

$$G_s = \int d\vec{r} g_s(\vec{r})$$

$$\frac{\delta G_s}{\delta \psi} = 0 \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} A\psi + B\psi^2 + \frac{1}{2m} \nabla^2 \psi = 0 \\ \nabla \cdot \psi = 0 \end{array} \right. \quad (\text{立边界}).$$

GL 方程。一个简单应用 序参量的相变

考虑弱场 $A\psi \ll B\psi^2$ ，则可在 GL 方程中忽略 A ，而写为 $\psi = \psi_0(\infty) = \frac{B}{B_c}$ 很简单。宜取

$$f = \frac{\psi}{\psi_0}, \quad \text{取 } f = f. \quad \text{则}$$

$$\frac{t^2}{2m\kappa} \nabla^2 f + f - f^3 = 0,$$

$$" \zeta^2(T). " \zeta^2 \nabla^2 f + f - f^3 = 0.$$

3是这方程的解. 半无限长轴.

$$\begin{cases} \text{SC} \\ \text{Normal} \end{cases} \quad \left\{ \begin{array}{l} \zeta^2 \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} = -f(1-f^2) \\ f(z=0) = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial z}|_{z=0} = 0 \\ f(z=\infty) = 1 \quad \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{z=\infty} = 0 \end{array} \right.$$

$$\text{而由 } \frac{df}{dz}, \int_0^\infty dz \quad \int_0^\infty dz \quad \left(\frac{df}{dz}\right)_{z=0} = 0$$

$$\int_0^\infty dz \frac{1}{2} \frac{d}{dz} \left(\frac{df}{dz} \right) = \int_0^\infty dz \left(\frac{1}{4} f^4 - \frac{1}{2} f^2 \right).$$

$$\frac{1}{2} \zeta^2 \left(\frac{df}{dz} \right)^2 = \frac{1}{4} f^4 - \frac{1}{2} f^2 + \frac{1}{4} = \frac{1}{2} (1-f^2)^2.$$

$$\text{取 } \frac{df}{dz} > 0, \quad \frac{df}{dz} = \frac{1-f^2}{\sqrt{2}\zeta(T)}, \quad f = \tanh \frac{z}{\sqrt{2}\zeta(T)}.$$

至临界点附近,

$$\zeta(T) = \frac{t}{[2m^2 (T_c - T) \frac{dA}{dT_c}]^{1/2}} \rightarrow \infty, \quad T \rightarrow T_c.$$

序参量的渐近行为. 互相度量 $\rightarrow \infty$.

(2) 临界等温线的“平坦段”, δ . (6)

$$H = M^{\delta} \operatorname{sgn}(H), \quad (T=T_c, H \rightarrow 0). \quad (P-P_c) \sim (P-P_c)^{\delta} \operatorname{sgn}(P-P_c), \quad (T \rightarrow T_c, P \rightarrow P_c)$$

$$(H-H_c) \sim (H-H_c)^{\delta}, \quad (T=T_c). \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{外场} \sim \text{序参量}^{\delta} \\ \downarrow \quad \quad \quad \downarrow \\ 0 \quad \quad \quad T=T_c \end{array} \right.$$

(3) χ_0^0 或 χ_T ; γ .

$$\chi_0^0 = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T \Big|_{H \rightarrow 0}, \quad \text{susceptibility. 要从物理量.}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{2手参数} \\ \text{2阶导数} \\ \sim (T-T_c)^{-\gamma} \end{array} \right\} \chi_0^0 \sim (T-T_c)^{-\gamma}, \quad \text{无论 } (T \rightarrow T_c^+ \text{ 或者 } T \rightarrow T_c^-).$$

$$\text{临界等温线} \quad K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad \text{等温膨胀系数}$$

$$K_T \sim (T-T_c)^{-\gamma}, \quad (T \rightarrow T_c, P \rightarrow P_c).$$

(4). 技术 (比热), α .

$$\text{比热 } C_H^0 \sim |T-T_c|^{-\alpha}, \quad (H \rightarrow 0)$$

$$\text{同样 } C_V \sim (T-T_c)^{-\alpha}, \quad (T \rightarrow T_c, P=P_c).$$

(5) 等温线

$$\text{从物理量. } f \sim e^{-\frac{T}{T_c}}, \quad \delta \rightarrow 0$$

§7.2 临界现象和临界指数 (1)

上节, 我们看到在临界点, 物理量在临界点出现时的DT
no 随着依存称为临界现象, 指数称为
临界指数. 根据上节的物理量, 临界指数为
 $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \nu, \eta$.

\Rightarrow 物理量 (估计平均值在临界点附近按

$$\epsilon = \frac{T-T_c}{T_c} \text{ 展开: } f(\epsilon) = A \epsilon^{\alpha} (1+B \epsilon^{\beta} + \dots), \quad \epsilon > 0.$$

$$\lambda = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln f(\epsilon)}{\ln \epsilon} \text{ 称为临界指数.}$$

① (1) 序参量随温度的变化, 例如

$$\begin{array}{l} \text{序参量} \\ \sim |T-T_c|^{\beta} \end{array} \quad \text{则 } M(T) \propto (T-T_c)^{\beta}. \quad \text{即 } \propto (T-T_c)^{\beta}.$$

$$\text{复数相位: } \Delta \phi \sim (T_c - T)^{\beta}$$

$$T \rightarrow T_c^-, \quad \beta = \beta_c.$$

(5) 等温线, 临界指数. (2)

对于子系统 1 和 2 的物理量 $A(\vec{r}, t), B(\vec{r}, t)$

估计平均值 $\langle A(\vec{r}, t) \rangle, \langle B(\vec{r}, t) \rangle$

$$\langle (A(\vec{r}, t) - \langle A \rangle)(B(\vec{r}, t) - \langle B \rangle) \rangle$$

称为 AB 之间的关联函数, 例如对自旋系统

$$\langle (S_i - \langle S_i \rangle)(S_j - \langle S_j \rangle) \rangle \quad (\text{相关强度})$$

称为自旋-自旋关联函数.

若 $A=B$, $T=T'$,

$G(\vec{r}) = \langle (A(\vec{r}, t) - \langle A \rangle)^2 \rangle$ 则代表 $A(\vec{r}, t)$ 的方差.

在平衡场中, 临界点附近, 一个结果

$$G(\vec{r}) \sim \frac{1}{r} e^{-\frac{r}{\xi}},$$

则 ξ 称为关联长度. 例如 $\xi \sim (T-T_c)^{-\gamma}$

$$\xi \sim (T-T_c)^{-\gamma}$$

起源于 GL eq.: $\xi \sim (T-T_c)^{-\gamma}$

然而关联长度 $\xi \sim (T-T_c)^{-\gamma}$ over

与实际观察有明显偏差. 平均场 $\xi \sim (T-T_c)^{-\gamma}$ estimation.

(b) 简单情况, 1

(b)

平均场论的简单形式的指教
decay 在简单情况下是正确的. 正确的结果是

$$G(r) \sim r^{-d+2-\eta} . \quad \text{这是空间指数.}$$

则动量空间

$$G(k) \sim k^{-2+\eta} . \quad G(k) \propto \int dr G(r) e^{ikr}$$

这些临界指教都与实验结果吻合, 但由于临界附近时间很长, 通过达朗伯平衡所需时间很长(临界慢化), 测量精度不高(见教材书 p480). 但分析这些结果发现, 临界指教之间存在一些关系, 称为标度律

$$\begin{aligned} & 2 + 2\beta + \gamma = 2 \\ & \gamma = \beta(\delta \rightarrow) \\ & \gamma = \nu(2-\eta) \\ & \nu d = 2 - \alpha \end{aligned} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{6个临界指教,} \\ \text{4个独立,} \\ \text{2个独立.} \end{array} \right.$$

这些关系是标度律和极限(简单)关系. (c) 且有一定的普遍性: (普遍性假设).

临界行为由二项决定: 空间维数 d 和序参数维数 n. 具有相似 d 和 n 的系统属于 I-一个临界类. 具有相同 d 的临界行为. ~~具有相同 d 的~~
~~一个~~ 一个子临界序参数可以是实数、复数和复数.

如果色散律, $n=1$, 复数 $n=2$, 三维 $n=3$.

$n=1$, 气液相变中的摩尔数, 二相共存中的摩尔数.

$n=2$, 平面自旋模型 (XY 模型), 超导、超流和超晶格的临界.

$n=3$, 通常壁模型中的磁化强度.

* 普遍性背后的物理原因是临界现象的关联函数. 这时, 描述分子及其他特征的参数, 例如 lattice spacing, 相对偶力强度及微观细节, (晶格常数, 对称性) 都不重要, 被多尺度效应合归于零散掉.

2.3 量子相变

量子相变是指 $T=0$ 时, 量子力学相之间由于某一个参数的变化引起相变. 对于有限系统, 设 $H(g)$ 为哈密顿, g 是 coupling constant, 一般来说, $E(g)$ 是 g 的单调函数, 不会产生相变. 有一种情况可能: $H = H_0 + gH_1$, ~~且~~. ~~[H_0, H_1] = 0~~. 这时, H_0 和 H_1 同时对角化, 有 λ 表示本征值.
 $E_n = E_n^{(0)} + gE_n^{(1)}$.

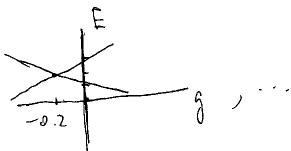
$$E_0 = E_0^{(0)} + gE_0^{(1)}, \quad E_1 = E_1^{(0)} + gE_1^{(1)}. \quad \text{若在一定 } g \text{ 时.}$$

$$E_0(g_c) = E_1(g_c), \quad \text{则 } \quad g_c = \frac{E_1^{(0)} - E_0^{(0)}}{E_0^{(1)} - E_1^{(1)}} (< 0) .$$

例如:

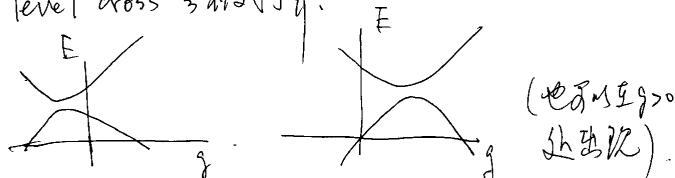
$$E_1 = 2 + g^3$$

$$E_0 = 1 + g(-2), \quad g_c = -\frac{1}{5}.$$



level crossing
—相变

在大系统情况下, $[H_0, H_1]$ 不对易, 这种 level crossing 会自动打开.



在 infinite lattice 系统, 有可能出现两种情况,(i)简单 level cross. (ii) 打开 gap 无限接近于零. 这就是量子相变. 在相变前后, correlation function 会有临界性不同.

由此我们看到, 量子相变发生时隙隙 $\Delta \rightarrow 0$ 或者在 $T=0$ 时发散 $gapless$. 即

$$\Delta \sim T^{1/(g-g_c)^{\alpha}} \quad (\text{和 } T \propto g).$$

Δ 是 non-universal, 仅只与 ~~该~~ 临界指数 α 有关.

($g \rightarrow g_c^{(2)}$ 时的不一样).

类似地, 也有对应 correlation length ζ

$$\zeta \sim \Delta^{1/(g-g_c)^{\alpha}},$$

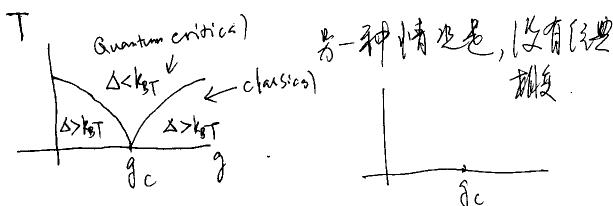
$$\zeta \sim \Delta^{-2}.$$

有限温度，分为两种情况，

① $k_B T > \Delta$ ，这时，量子效应比经典效应强。

称为 Quantum criticality.

② $k_B T < \Delta$ ，这时，量子效应比经典效应弱。
称为 Dominant。这时，会发生经典相变。



§7.4 Ising model.

为了对相变、临界现象等，~~量子物理~~更直观地感受，我们讨论 Ising model.

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^z S_j^z - B \sum_i S_i^z$$

$$S_i^z = \pm \frac{1}{2} (\hbar). \text{ or } S_i^z \rightarrow \sigma_i = \pm 1.$$

由上，

$$F = -kT \ln Z_N$$

$$= -NkT \left[\ln 2 + \ln \cosh \left[\frac{B}{kT} + \frac{2J}{kT} \bar{\sigma} \right] \right]$$

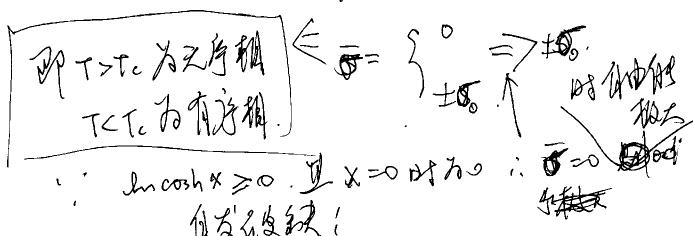
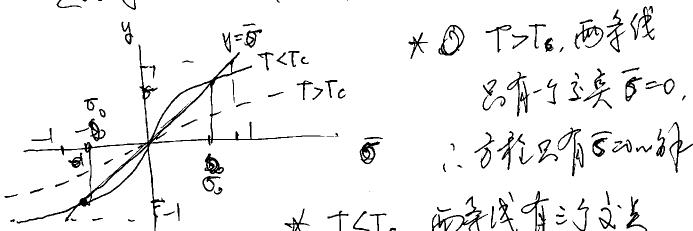
$$\therefore M = \frac{\partial F}{\partial B} = -\frac{\partial E}{\partial B} = N \tanh \left(\frac{B}{kT} + \frac{2J}{kT} \bar{\sigma} \right)$$

$$\Rightarrow \bar{\sigma} = \tanh \left(\frac{B}{kT} + \frac{2J}{kT} \bar{\sigma} \right)$$

自然解：

$$(1) B=0, \bar{\sigma} = \tanh \left(\frac{2J}{kT} \bar{\sigma} \right) = \tanh \left(\frac{T_c}{T} \bar{\sigma} \right).$$

$$\text{设 } y = \tanh \left(\frac{T_c}{T} \bar{\sigma} \right), y = \bar{\sigma}$$



§7.4.1 平均场近似。

首先让我介绍平均场近似。

$$H = - \sum_i \sigma_i (B + J \sum_{j \neq i} \sigma_{j+\delta})$$
$$= - \sum_i \sigma_i (B + h_i).$$

记 $\bar{\sigma}_{i+\delta}$ 为 $\sigma_{i+\delta}$ 的平均值，且记 $\sum \bar{\sigma}_{i+\delta} = \sum \bar{\sigma} = \bar{\sigma}$.

$$(H_M) = - \sum_i (B + h_i) \sigma_i \quad h = \sum J \bar{\sigma}$$

$$\text{这样, } Z_N = \sum_{\sigma_1} \dots \sum_{\sigma_N} \exp \left[\sum_i (B + h_i) \sigma_i \right]$$

$$= \sum_{\sigma_1}^N \dots \sum_{\sigma_N}^N \exp [B + h] \sigma_i$$

$$= \sum_{\sigma_1}^N \dots \sum_{\sigma_N}^N \exp [B + h] \sigma_i \dots \sum$$

$$= \sum_{\sigma_1} \exp [B + h] \sigma_1 \sum_{\sigma_2} \exp [B + h] \sigma_2 \dots$$

$$= \prod_i \left(\sum_{\sigma_i} \exp [B + h] \sigma_i \right)$$

$$= \prod_i \left(\exp \beta (B + h) + \exp -\beta (B + h) \right)$$

$$= \left[2 \cosh \left(B + h \right) / k_B T \right]^N$$

因此, $H(\sigma_i) = h(\sigma_i)$, 有无序性,

这说明 σ_i 为常数 $\bar{\sigma}$ 或 $\bar{\sigma} = 0$ 时, $M = 0$ 。

根据 $\bar{\sigma} = \tanh \left(\frac{B}{kT} + \frac{2J}{kT} \bar{\sigma} \right)$

注意到 $T \sim T_c$ 时, $\bar{\sigma}_0 \sim 0$.

$$\tanh \frac{B}{kT} \approx \frac{B}{kT} - \frac{1}{3} \left(\frac{B}{kT} \right)^3 = \bar{\sigma}$$

$$\Rightarrow \frac{T_c}{T} - \frac{1}{3} \left(\frac{T_c}{T} \right)^3 \cdot \bar{\sigma}^2 = 1, \quad \bar{\sigma}^2 = \frac{3}{T_c^3} \left(\frac{T}{T_c} - 1 \right)$$

$$\bar{\sigma} = \sqrt{3} \left(\frac{T_c}{T} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{3} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\Rightarrow M \sim (T_c - T)^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{取 } F, \text{ 有 } F = C_B = \begin{cases} 0 & T \rightarrow T_c^+ \\ 3NkT_c, & T \rightarrow T_c^- \end{cases}$$

$$\text{可得: } M \sim (T - T_c)^{-\frac{1}{2}} B,$$

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B} \sim (T - T_c)^{-\frac{1}{2}},$$

$$M(T_c, B) \sim B^{\frac{1}{2}},$$

$$\Rightarrow \text{互易场 } \chi, \quad \beta = \frac{1}{2}, \alpha = 0, \gamma = 1, \delta = 3. \quad T_c = \frac{2J}{k_B} = \text{finite.}$$

§7.4.2 一维伊辛模型的精确解.

(平均场吗? 用经典统计模型)

$$\textcircled{D} H = -J \sum_n \sigma_n \sigma_{n+1} - h \sum_n \sigma_n \quad (\underbrace{\sigma_i = \sigma_{N+i}}_{\text{PBC}})$$

$$\Sigma = \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_N} \exp \left\{ K \sum_n \sigma_n \sigma_{n+1} \right\} \exp \left\{ B \sum_n \sigma_n \right\} \frac{1}{NkT}$$

$$= \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_N} \exp \left\{ B \sigma_1 + \delta_{\sigma_1} \right\} \exp \left\{ K \sigma_1' \sigma_2 \right\} \\ \exp \left\{ B \sigma_2 + \delta_{\sigma_2} \right\} \exp \left\{ K \sigma_2' \sigma_3 \right\} \dots \\ \dots \exp \left\{ B \sigma_N + \delta_{\sigma_N} \right\} \exp \left\{ K \sigma_N' \sigma_1 \right\}.$$

$$\text{定2 } (V_1)_{\sigma_i \sigma_j} = \exp(K \sigma_i \sigma_j) \quad (\underbrace{\sigma_i = \pm 1}_{\sigma_j = \pm 1})$$

$$(V_2)_{\sigma_i \sigma_j} = \exp(B \sigma_i) \delta_{\sigma_i \sigma_j} \quad (\underbrace{2 \times 2 \text{ 矩阵}}_{\sigma_i, \sigma_j = \pm 1})$$

$$V_1 = \begin{pmatrix} \exp K & \exp(-K) \\ \exp(+K) & \exp(-K) \end{pmatrix}, V_2 = \begin{pmatrix} \exp B & 0 \\ 0 & \exp(-B) \end{pmatrix}.$$

$$\Sigma = \prod_{\sigma_1, \dots, \sigma_N} (V_2)_{\sigma_1 \sigma_1'} (V_1)_{\sigma_1 \sigma_2} \dots (V_1)_{\sigma_N \sigma_N'} (V_1)_{\sigma_N \sigma_1} \downarrow \text{PBC}$$

$$= \text{Tr}(V_2 V_1 \dots V_2 V_1) = \text{Tr}(V_2 V_1)^N$$

$$= \text{Tr}(V_1^k V_2 V_1^k)^N = \text{Tr}(V^N).$$

§7.4.3 二维伊辛模型.

二维 Ising model 在 PBC, $h=0$ 时有精确解.

对高斯 A, 可以用经典统计模型方法解. 方法是先解一条链, 然后再看耦合. 当 $h=0$, 一维的解被分解

$$V = \exp(K) I + \exp(-K) \sigma_x$$

$$= \exp K (I + \exp(-2k) \sigma_x)$$

$$\text{定义常数 } a : \tanh a = \exp(-2k).$$

$$\text{又 } \exp(a \sigma_x) = I \cosh a + \sigma_x \sinh a$$

现在要把 V 变成一个单 spin 形式.

$$AV = A \exp(a \sigma_x).$$

$$= A \cosh a (I + \tanh a \sigma_x)$$

$$= A \cosh a (I + \exp(-2k) \sigma_x)$$

$$\Rightarrow A \cosh a = e^K \quad \text{或} \quad \frac{1}{\sqrt{\tanh a}}$$

$$A = \frac{1}{\cosh a \sqrt{\tanh a}} = \frac{1}{\sqrt{\cosh a \tanh a}} = \sqrt{\frac{2}{2 \cosh a \tanh a}}$$

$$\text{其中 } V = \begin{pmatrix} \exp(K+B) & \exp(-K) \\ \exp(-K) & \exp(K+B) \end{pmatrix}. \quad (\textcircled{1})$$

$$\det(V - \lambda) = 0 \Rightarrow \lambda_{\pm} = e^K \cosh B \pm \sqrt{e^{2K} \sinh^2 B + e^{2K}}$$

$$\therefore \text{Tr } V^N = \text{Tr} \left[\left(\lambda_{+} \lambda_{-} \right)^N \right] = \lambda_{+}^N + \lambda_{-}^N$$

$$= \lambda_{+}^N (1 + \left(\frac{\lambda_{-}}{\lambda_{+}} \right)^N) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \lambda_{+}^N$$

$$\therefore f = F/N = -\frac{1}{N} \ln \frac{1}{Z} = -\beta^{-1} \ln \lambda_{+}$$

(free energy per spin)

$$M \propto -\frac{\partial f}{\partial h} = \beta^{-1} \frac{\partial \ln \lambda_{+}}{\beta^{-1} \partial B} = \frac{\partial \ln \lambda_{+}}{\partial B}$$

$$= \sinh B (\sinh^2 B + e^{-2K})^{-\frac{1}{2}}$$

$\xrightarrow{T \rightarrow 0}$ 0. ∴ 在有限温度没有相变.

(而在平均场下, $T_c = \frac{2J}{k_B} \neq 0$. ∴ 平均场
无-秩序)

当 $T \rightarrow 0$, $M \xrightarrow{\text{无序}} \frac{\sinh B}{\sinh B} = 1$. 有序.

∴ $T_c = 0$. 这时, 没有通常 critical exponents
in 定2, 见 Pathria 在相变讨论.

§7.4.4 二维 Ising model

$$\Sigma = \sum_{\{\sigma_{m,n}\}} K_1 \sum_{m,n} \sigma_{m,n}^3 \sigma_{m+1,n}^3 + K_2 \sum_{m,n} \sigma_{m,n}^3 \sigma_{m+1,n}^3$$

$$\text{第一部分} \rightarrow \prod_j V_1(j, m), \quad \text{第二部分} \rightarrow V_2(m)$$

$$= V(m) = (\sinh 2K_1)^{\frac{N}{2}} \exp(K_1 \sum_j \sigma_{j,x}^{(m)})$$

$$\text{第二部分} \rightarrow \prod_j \sigma_{m,j}^3 \sigma_{m+1,j}^3 = V_2(m) \quad \begin{pmatrix} 2M \times 2M \\ \text{只取} \end{pmatrix}$$

$$\text{这样 } \Sigma = \text{Tr}(V_2^k V_1 V_2^k)^M = \text{Tr } V^M.$$

V_1 和 V_2 都是 $2M \times 2M$ 矩阵. ~~不是~~

V 的矩阵形式:

$$C_j = \exp \left(\pi i \sum_{l=1}^{j-1} \sigma_{l+} \sigma_{l-} \right) \cdot \sigma_j^-$$

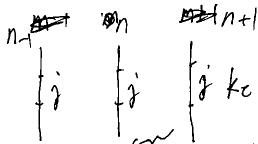
$$C_j^+ = \exp \left(\pi i \sum_{l=1}^{j-1} \sigma_{l+} \sigma_{l-} \right) \cdot \sigma_j^+$$

$$\sigma_{j,\pm} = (\sigma_{j,x} + i \sigma_{j,y}) / \sqrt{2}$$

$$\{ C_j^+, C_j^- \} = \delta_{jj}, \text{ 其他 } 0.$$

Jordan-Wigner 变换. $C^+ C = \sigma_{00} + \sigma_{++}$

= 1D Ising model



1D Ising chain, 1D Ising coupling

$$\rightarrow \sigma_i = \sqrt{\frac{M}{\beta h_x}} (1 + \frac{h_x}{M} \sigma_i^x)$$

$$V_n(\sigma) = \sqrt{\frac{M}{\beta h_x}} (1 + \frac{h_x}{M} \sigma_n^x)$$

$$V_n^M \sigma = \left(\frac{M}{\beta h_x} \right)^{1/2} e^{-\beta H_0(n)}, \quad H_0(n) = -h_x \sigma_n^x, \quad \frac{h_x \beta}{M} = e^{-2k_c}$$

链间耦合:

$$\begin{aligned} & \sum_{m_c, n} K_c \sigma_{m_c n}^z \sigma_{m_c n+1}^z \\ &= \sum_{m_c} e^{K_c \sum_n \sigma_{m_c n}^z \sigma_{m_c n+1}^z} \simeq e^{K_c \beta \sum_n \sigma_n^z \sigma_{n+1}^z} \\ &= e^{-h_x K_c \sum_n \sigma_n^z \sigma_{n+1}^z} \\ \therefore H_{2D} &= -\beta \left(-K \sum_n \sigma_n^z \sigma_{n+1}^z - h_x \sum_n \sigma_n^x \right) \\ Z_{2D} \Rightarrow Z &= \text{Tr } e^{-\beta \left(-K \sum_n \sigma_n^z \sigma_{n+1}^z - h_x \sum_n \sigma_n^x \right)} \end{aligned}$$

§7.5 重叠化群

我们已经看到，用平均场理论研究相变，虽然可以得到一些定性的结果，但定量上计算往往各种物理量指的与实验相差甚远，精确的物理量往往不能。但精确的物理量很少，且往往不能反映真实物理现象。Kadanoff首先提出了利用重叠化群方法去发散。这个方法最初只适用于磁性，可以通过标致变换把体系不断变简单，但物理量行不行变，从而去计算临界指数。Kadanoff并没有建立一个完整的理论，之后在不同教授变换后，要想保持变换 Hamiltonian 与变换前一致不容易。Wilson成功地完善了 Kadanoff 的思想，建立了重叠化群理论。这是重叠化群 RG 理论，取名非常妙（重叠）。虽然也有各种不同的 RG theories，但简记为 RG。重叠化群 RG，动力学 RG，标准 RG，DMRG，... 其基本思想都是 (1) 作“粗粒化”从大变小 (2) (RG 实际也是重叠群，粗粒化后，一些

$$h \Delta z = e^{-2k_c}, \quad k \Delta z = k_x \quad (8c)$$

$$\text{critical point: } \sinh 2k_x \sinh 2k_c = 1, \quad k_c \gg 1$$

$$\Rightarrow \frac{2k_c}{2h \Delta z} = 1. \Rightarrow k = h. \quad \text{Quantum critical point.}$$

$k > h$, Ferromagnetic order

$k < h$, Quantum disorder.

事实上，设 $\mu_j^z = \prod_{i \in j} \sigma_i^x$, $\mu_i^x = \sigma_i^z \sigma_{i+1}^z$,

$$\text{Tr } e^{-\beta H} = \text{Tr } e^{-\beta \tilde{H}}$$

$$\tilde{H} = -h \sum_i (\mu_i^z \mu_{i+1}^z - K \mu_i^x).$$

当 $h = K$ 时，self-dual. O

O 1D, μ^z order \Leftrightarrow μ^x disorder.
 μ^x disorder \Leftrightarrow μ^z order.

\therefore critical point $\not\equiv k_c = h$.

(1) “平均”掉了，不能用 RG 球。RG 是 (2) “簇” (Group). 是子系统。

(2) 通过 RG 变换，找出临界点，找出临界点，找出临界指数。(3) 通过 RG 变换，找出临界点。

在 RG 中，主要关心的是在不同临界点的临界指数。RG, DMRG, ... 和是通过基态 (Groundstates) 变换的。而不用单一的体系，只能能变。

§7.5.1 Real space RG

最直观的 RG 是 RSRG. 例如，Decimation

Kadanoff blocks of spins. 以 1D spin model.

把 d^d (d 是空间维度, d 是整数)

看成一起看做一个 spin. 但 σ 与 σ' 相互作用。从 k_m , $\sigma \rightarrow \sigma'$ 都是上。

有 N sites, $\Rightarrow N' = d^{-d} N$. sites.

$$\Sigma_N(K, B) = e^{N' K'_0} \otimes \Sigma_{N'}(K', B'). \quad \text{④}$$

Fix the form.

$$K' = \frac{1}{2} \ln [\cosh(2K+B) \cosh(2K-B)] - \frac{1}{2} \ln \tanh B.$$

$$B' = B + \frac{1}{2} \ln [\cosh(2K+B) / \cosh(2K-B)]$$

~~Fixed points~~: RG eqs.

$$\Rightarrow R(K) = K', \quad R(B) = B'.$$

Fixed points:

$$R(K^*) = K^*, \quad R(B^*) = B^*.$$

若 $K=0$, 对于 B , fixed point 为 \bar{B} .
若 $B=0$, fixed point 为 \bar{K} .

另一个 fixed point 是 $K=\infty$, $B=0$.

讨论之二, 取 $h=0$, 则 $T \rightarrow \infty$.

第三个 fixed point \bar{B}

$$K'_0 = \frac{1}{2} \ln \cosh 2K \approx \frac{1}{2} \ln(e^{2K}/z) = K - \frac{1}{2} \ln z.$$

$B' \approx B + \frac{1}{2} \ln e^{2B} = 2B$. (由于 $K^*=\infty$, 且 B 远远大于 K)
这时, 由 $t = \exp(-\beta K)$, ($\beta > 0$),
 $\Rightarrow t^* = 0$.

$$\text{由 } t' = 2^{p/2} t.$$

$$\cancel{\text{由 } h = t' \Rightarrow h = 2^{p/2} t}$$

$$\therefore \lambda = 2, \quad y_t = p/2. \quad B' = 2B \Rightarrow y_h = 1.$$

$$\Rightarrow \lambda = 2 - 2/p, \quad \beta = 0, \quad \gamma = 2/p, \quad \delta = p, \quad \eta = 1.$$

5 Paths in the exact RG (§13.2)

一般 Ising model 有一个非常特别的情况. 一般 RG 情况可由固定点附近. (或称 RG RG 方程得出. 对于有 n coupling constant 时)
之后, 通过 decimation: $N' = l^{-1} N$, $\beta' = l^{-1} \beta$
重叠化处理

$$K' = R_l(K). \quad (K^{(0)} = \vec{K}).$$

$$K^{(n)} = R_l(K^{(n-1)}) = \dots = R_l^n(K^{(0)}), \quad n=0, \dots$$

$$\text{correlation length } \xi^{(n)} = l^{-n} \xi^{(0)}$$

Singular free energy: singular part of free energy / per site

$$f_s^{(n)} = l^{n+1} f_s^{(0)} \rightarrow s - \text{singular}$$

$$\Sigma_{j+1, 1, 3, \dots} \rightarrow \tilde{\sigma}_j^1: 1, 2, 3, \dots$$

$$\Sigma = \sum_{\sigma_j, \sigma_{j+1}} \prod_{j=1}^N \exp(2k_0)^2 \cosh(k(\sigma_j + \sigma_{j+1}) + B) \\ \exp\left[\frac{1}{2}B(\sigma_j + \sigma_{j+1})\right].$$

如果要求 ~~只~~ 只选固定 Ising model, 即

$$\Sigma = \sum_{\sigma_j, \sigma_{j+1}} \exp \left\{ \sum_{j=1}^N \left[K'_0 + K'_j \sigma_j \sigma_{j+1} + \frac{1}{2} B' (\sigma_j + \sigma_{j+1}) \right] \right\}$$

讨论之三: $\sigma_j = \sigma_{j+1} = 1$, $\sigma_j = \sigma_{j+1} = -1$, $\sigma_j = -\sigma_{j+1} = \pm 1$
时, 找出 ~~只~~ 只选固定 Ising model.

$$\exp(K'_0 + K'_j + B') = \exp(2k_0 + B) \cosh(2K + B).$$

$$\exp(K'_0 + K'_j - B') = \exp(2k_0 - B) \cosh(2K - B)$$

$$\exp(2k_0 - B') = \exp(2k_0) 2 \cosh B.$$

$$\Rightarrow \exp(K'_0) = x, \quad \exp K' = y, \quad \exp B' = z$$

$$xy = 2 \exp(2k_0 + B) \cosh(2K + B)$$

$$xz = 2 \exp(2k_0 - B) \cosh(2K - B)$$

$$xy/z = 2 \exp 2k_0 \cosh B. \quad \text{从上得.}$$

$$e^{K'_0} = x = 2 e^{2k_0} [\cosh(2K + B) \cosh(2K - B) \cosh^2 B]^{1/4}$$

$$e^{K'} = y = [\cosh(2K + B) \cos(2K - B) / \cosh^2 B]^{1/4}$$

$$e^{B'} = z = e^B [\cosh(2K + B) / \cosh(2K - B)]^{1/4}.$$

$$R_l(K^*) = K^* \xrightarrow{\text{由 } K^* \text{ 为 } (K^* \sim K) \text{ 时 } K \rightarrow 0} K \rightarrow 0.$$

$$\text{fixed point.} \Rightarrow z(K^*) = l^{-1} z(K^*).$$

$$\Rightarrow z(K^*) = 0, \text{ or } \infty. \quad \text{对 } K^* = 0, z(K^*) = 0.$$

但在 ~~线性~~ 线性化后为非线性. \Rightarrow 在 K^* 附近

$$K = K^* + \delta K,$$

$$\Rightarrow K' = K^* + \delta K' = R_l(K^* + \delta K)$$

$$\delta K' = R_l(K^* + \delta K) - K^* = \cancel{R_l(\delta K)}.$$

$$\delta K' \text{ 和 } K' \text{ 都在 } 0, R_l(0) = 0.$$

$$\delta K' = \frac{dR_l}{dK'}|_{K=K^*} \delta K \equiv A_l^* \delta K.$$

A_l^* 由 R_l 的 Taylor 展开 - 5.2 RG, 设

λ_i 是极值, ϕ_i 是极值. 在 λ_i 处, 则

$$\delta K = \sum_i u_i \phi_i$$

$$\delta K' = \sum_i u_i A_l^* \phi_i = \sum_i u_i \lambda_i \phi_i = \sum_i u'_i \phi_i.$$

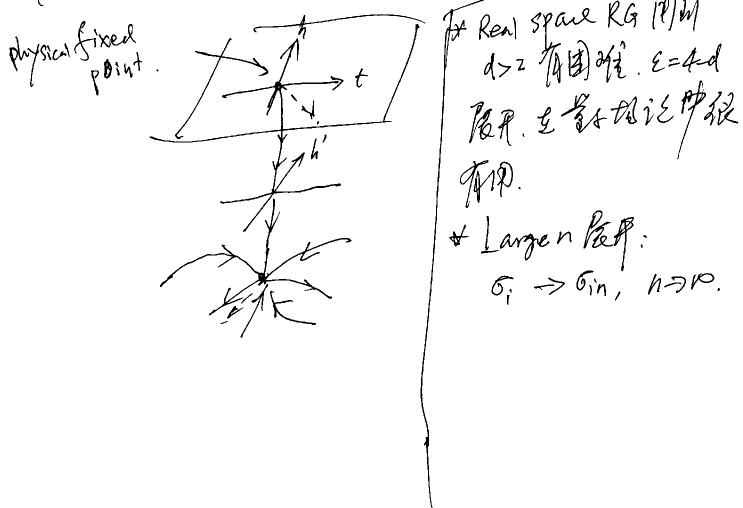
\therefore 在 $-S$ 中

$$u_i^{(n)} = \lambda_i^n u_i^{(0)},$$

(1) 若 $\lambda_i \neq 1$, $u_i \uparrow \text{as } n$, 算法越慢越重要, $u_i \uparrow \dots$ (19)
 "relevant variable". ~~相关变量 & K' 越大~~
 越大, 把 λ_i 定为 K^* . 这称为石板主 fixed
 point.

(2). 若 $\lambda_i = 1$, u_i 是 irrelevant variable. ~~K' 越~~
 越小, 子空间是 K^* , 没有动力学.

(3). $\lambda_i = 1$, ~~边缘~~ marginal variable.
 可能 logarithmic. \Rightarrow RG 相似于 simple power
 law $n - y$ 代表.



动量空间的 "Scaling" 不支持. 那是 ~~无关紧要的~~ (4)
 因为 $\lambda = 0$ 不满意. ($\mu \rightarrow 0$, 均匀不支持)

动量空间理论也可以用动量空间的重正化, 但必须
 要回到 "物理", 即 ~~均匀~~. $\mu \rightarrow 0$, $\lambda \rightarrow \lambda$.

是时候在 k 空间引进一个 cut off Λ , ~~并~~
 并把 $|k| > \Lambda$ 的部分去掉而留下 $|k| \leq \Lambda$ 部分. 这相当于在实空间中的粗粒化过程. 把 ~~物理~~
 的流程 $(|k| < \Lambda)$ 部分去掉, 和其
 补部分 $(|k| > \Lambda)$. rescaling $\Lambda \rightarrow \Lambda/b$,

$b > 1$, ~~并~~ 在 k 空间中 rescaling
 $N = b^{-d} N$ ($b > 1$). 动量空间的重正化就通过

要把动量量化. 把物理模型归结到 μ -effect
 和讨论. 用路径积分的方法来做, 而常数作为
 通过变分解方法. ~~但是, 这是一种处理方法~~
~~往往被用于研究强关联电子体系, 不同的~~
~~方法选择. 这也是数值重整化的一种.~~

\Rightarrow Real space RG, 和 μ -effect critical expts.
 也是 relevant, irr. 且 marginal.

§ 7.6 数值重整化群和 DMRG 方法 (71)
 § 7.6.1 3D 问题
 在讨论 NRG 和 DMRG 之前, 我们先 remark
 动量空间重整化群.

重整化这个概念 ~~起源于量子场论~~, ~~只~~
 实际上从数量级之微扰论 ~~在~~ m 问题中
 也有 "额外发散" ($\mu \rightarrow 0$). 这些发散 ~~也相~~
 多以奇数需要重新考虑, 这就是所谓的 "正规化".
~~引入~~ 引入极小化将其去掉, 即 "重整化". 重
 整化在电子电动力学中取得了相当的成功. 在此以
 后, 一般认为一个可以描述物理世界 ~~的~~ 的
 物理都差不多重整化. 具体的 ~~标准模型~~
 "SU(3) \times SU(2) \times U(1)" 被发现是在一个重整化
 理论. 而这四种基本相互作用中, 没有自洽
 地时代地理论是引力理论: ~~广义相对论是~~
 不可重整化. 但为什么 ~~它会慢一点的~~ 局限性 ~~的~~ 局限性 Wilson RG
~~所有可能的理论中只有重整化是可行的~~

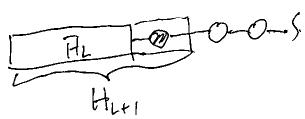
§ 7.6.2 Wilson's NRG. (72)

RG 的基本思想就是保留我们想研究的 fixed
 point 附近物理状态而把其他的东西从 L 中
 物理状态 "去掉", "砍掉". 就是说从物理而言,
 我们想关注物理状态 ψ_L 和 low-lying
 excitations. Wilson NRG ~~是~~ 是在里做的这样:

1. 把一个 lattice 子链中 L 个 sites 子链拿出, 做对称对角化. (H_L)
2. 找出对角化 H_L 后, 取出 m 个 lowest eigenvalues
 和 eigenstates ψ_i , ($i = 1, \dots, m$)
3. 把 H_L 作 transformation: $O_L^\dagger H_L O_L$, O_L ~~是~~
4. 定义 $O_L = (\psi_1, \dots, \psi_m)$, ~~是~~
 $H_L = O_L^\dagger H_L O_L = \begin{pmatrix} \psi_1^\dagger \\ \vdots \\ \psi_m^\dagger \end{pmatrix} (E_1 \psi_1, \dots, E_m \psi_m) = \begin{pmatrix} E_1 & \dots & E_m \end{pmatrix}$
5. $\bar{A}_L = O_L^\dagger A_L O_L = \begin{pmatrix} \vdots & & \vdots \\ \psi_1^\dagger A_L \psi_1 & \dots & \psi_m^\dagger A_L \psi_m \\ \vdots & & \vdots \end{pmatrix}$
 $= \begin{pmatrix} \psi_1^\dagger A_L \psi_1 & \dots & \psi_m^\dagger A_L \psi_m \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_m^\dagger A_L \psi_1 & \dots & \psi_m^\dagger A_L \psi_m \end{pmatrix} = (\bar{A}_{ij}^L)_{m \times m} \Rightarrow$ ~~是~~ $m \times m$ matrix

4. 在 n -site, $\bar{H}_L \rightarrow H_{L+1}$. 这时需要
重构 L sites 与 n site 的系统.

5. 用 H_{L+1} 代替 H_L , 重复 2.

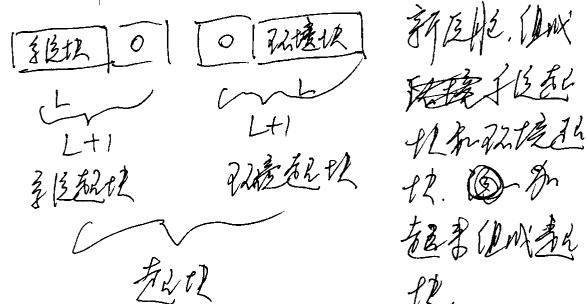


H_{L+1} 与 H_L 之间通过 $L \leq m \rightarrow S_m$. 由于 H_L 上方的 site 在李的讨论. 由 2.6.3 DMRG 算法, Wilson DMRG 方法是 $\psi_i, i=1, \dots, m$ 是 L sites 子链的本征函数, 与 n site 与 n sites 子链渐近. 例如, 用周期边界或 ∂ 固定边界. ① 加上一个右子链 ψ_{L+1} 与左子链 ψ_L 相同. ② 如何选择 n 与 L sites 子链匹配. 很困难. White 一维也是加一些 sites 进去, 扩展子链中 $(superblocks)$. ③ 仅对角化, 再投影到没扩大的子链中. ④ 这样, 边条件在扩大的 site 上, 对 n 与 L sites 子链影响不大. ⑤. 这种做法相对之前之困难子链非常有效, 及用 ψ_L 投影而

⑥ 从 ψ_L 设计 n 与 m 子链 - (1)
m. 但对有相位作用子链, 以 superblock 为单位, 投影 n 与 m system blocks 为子链:
 $\psi_{sb} \rightarrow | \psi_L \rangle$, 如何从中选出最近的 $| \psi_L \rangle$?
这涉及 DMRG 方法的精度问题.

2.6.3 DMRG 方法

我们这里取一个简单情况. 基本的称为无序链. 最后, 考虑一个子链, 为了更好的处理边界条件, 引入上之一模一样环链法. 对称情况和二



起始的子链可以是开边界条件.

DMRG 在计算过程中, 首先设立一个
低能级链基向量 $|\psi\rangle$. 一般为基态.

- 1. 首先选取基态取过 m 个越块. 但小, 则可以精确对角化矩阵.
- 2. 精确对角化越块. 取出最低本征 (一般为基础).
- 3. 这些共用 system 越块 $|i\rangle$ 和环境越块 $|j\rangle$

基态展开 $|\psi\rangle = \sum_j \psi_j |i\rangle |j\rangle$. 投影到 system 越块 m reduced 定义为 $\hat{\rho}$ 是

$$\hat{\rho}_{ij} = \sum_{\text{环境}} |\psi_j\rangle \langle i|$$

$$= \sum_j \psi_j^* \psi_j.$$

$$\text{Tr } \hat{\rho} = \sum_i \hat{\rho}_{ii} = 1.$$

对角化 $\hat{\rho}$, 有特征值 $\lambda_k \geq 0$, $\sum \lambda_k = 1$, 本征向量

① 且 λ_k 为 $\lambda=1, \dots, s$; $s < m$. 以得高斯方
 $|k\rangle$. 如果 $s > m$, 则得 ψ 不唯一.

② 在其中取最高 m 个. 用 $|k\rangle, k=1, \dots, m$ (1)
构造 $D = (|k\rangle, \dots, |m\rangle)$. 把 $H_{sys} \rightarrow \bar{H}_{sys} = D^\dagger H_{sys} D$.

$$H_{air} \rightarrow \bar{H}_{air} = D^\dagger H_{air} D. \quad (\text{力学对称性的保持}).$$

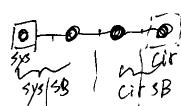
③ 以 \bar{H} 代替 H , 且 \bar{H} 为 system 在 m circumstance 中的 m 个子链. 形成系统子链和环境子链. 价道观. 从而去掉偏差.

④: spin 1/2 Heisenberg model

$$H = \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1}.$$

假设 $m=5$, 考虑 $S_{tot}^z = 0$ 子空间.

$$(1) L=4$$



$$B_L, S_L \cap S_R \cap B_R$$

且 $\sum \lambda_k = 1$.

$$H_{BL=1} = H_{SL=1} = H_{SR} = H_{BR=1} = 0$$

$$S_{B_1=1}^z = S_{S_1}^z = S_{S_R}^z = S_{B_{R=1}}^z = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

$$S_{B_1=1}^+ = S_{S_1}^+ = S_{SR}^+ = S_{B_{R=1}}^+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$S_{B_1=1}^- = S_{S_1}^- = S_{SR}^- = S_{B_{R=1}}^- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

4个格点 $S_{\text{tot}}^z = 0$ 的子系统密度.

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

$$H = \vec{S}_{B_1} \cdot \vec{S}_L + \vec{S}_L \cdot \vec{S}_R + \vec{S}_R \cdot \vec{S}_{B_2}$$

左边的子系统下:

$$H = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}$$

求

$$\text{求出 } \psi = (0, 149429, -0.557678, 0.408248, 0.408248, -0.557678, 0.557678)$$

$$= \psi_i = (\psi_i)^\dagger$$

$$|\psi\rangle = |\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4\rangle + \dots$$

$$= \psi_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} + \dots$$

$$\varphi(\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4) = \sum_{j_1 j_2} \psi_{j_1 j_2}^* \psi_{j_1 j_2} \psi_{j_1 j_2} \psi_{j_1 j_2}$$

$$S(\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4) = \{(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}), (-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})\} \text{ 为 } 4 \times 4 \text{ RDM}$$

$$P = \begin{pmatrix} -0.022325 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -0.47671 & 0.455342 & 0 \\ 0 & 0.455342 & -0.47671 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -0.022325 \end{pmatrix}$$

§ 7.7. K-T 相变简介

(106) 2016 年诺贝尔奖授予三位研究拓扑相变的物理学家.

K-T 相变是通常的相变，即有序参量变化，但又不同在于对称性破缺引起相变，而是由操作引起的对称性破缺引起相变。过去我们讲过自旋场论和拓扑场论，拓扑相变不是一回事。其本质和相变

Thouless 在他的另一节：IQHE 中的拓扑相变中讲了 Hall conductance 和拓扑相变。

在本课程中，由于拓扑相变与统计物理的关系还不明确，我们只讲 K-T 相变简介。

K-T 相变是从未研究过的 X-Y 模型入手的。

设一个二维方格，每一个格子上有两个 spin。也有 X, Y



$$\text{令: } \vec{s} = (s_x, s_y).$$

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j$$

$$= -JS^2 \sum_{\langle i,j \rangle} \cos(\theta_i - \theta_j) = -JS^2 \sum_{\langle i,j \rangle} \cos(\theta_i - \theta_j)$$

根据 Nagaoka-Mermin 定理，在低维情况下
相变。但我们这个模型在低维和高维

对角化 P : $w = (0.022325, 0.47671, 0.022325, 0.022325)$

$$\Rightarrow u^1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, u^2 = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} \\ -\frac{\sqrt{2}}{2} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, u^3 = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} \\ \frac{\sqrt{2}}{2} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, u^4 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

$S_{\text{tot}}^z = 0$ 的子系统.

$$O = (u^1, u^2, u^3, u^4).$$

按 system 部分对称性方法，~~对称性~~ 之和为 0 小于 B_L 的系统之和 $B_L = 2$, 8 个系统的 system 之和 等于 0 变为 $|B_L=2\rangle = O(|B_{L=1}\rangle \otimes |S_L\rangle)$.

$$H_{B_L=2} = O(H_{B_1=1} + \vec{S}_{B_{L=1}} \cdot \vec{S}_{S_L}) O^+$$

$$S_{B_L=2}^z = O(I \otimes S_{S_L}^z) O^+, S_{B_L=2}^+ = O(I \otimes S_{S_L}^+) O^+$$

在这种情况下全部信息：加 = 9 个单基底所组成。

形成新 $S_{L=2}$ 从 $S_{R=2}$. 基底数变成 36. 即 $\dim = 16$

且 $B_L=2$ 的 $\dim = 4$, System superblock $\dim = 4 \times 4 = 16$,

基底数将至 $S_{\text{tot}}^z = 0$ 且 $\dim = 20$. 即 20×20 mH.

对角化，取最低能级，求出 O ，得到 $O(S_{L=2}) \neq 0$ & $O(S_{L=2})$ 为 8x8

海森矩阵. $\delta > 5$. \therefore 取其中 5x5 为 $O(S_{L=2})$ 的 8 vectors.

$(u^1, \dots, u^8) = O$ 是 5x8 的矩阵. 并由 $|B_{L=2}\rangle$

$= O(|B_{L=2} \otimes |S_L\rangle)$. 求出 $H_{B_L=3}$, $S_{B_L=3}^z = O(I \otimes S_{S_L}^z) O^+$

发现基底数减去 2-维，应该属于 1/3 mH

相. ~~相~~ ~~对称性~~ ~~对称性~~ ~~对称性~~ ~~对称性~~ ~~对称性~~:

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta H} = \int_0^{2\pi} \prod_i \frac{d\theta_i}{2\pi} e^{-\beta H(\theta_i)}$$

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta H} = \int_0^{2\pi} \prod_i \frac{d\theta_i}{2\pi} e^{-\beta H(\theta_i)}$$

$$= \int_0^{2\pi} \prod_i \frac{d\theta_i}{2\pi} e^{-\beta H(\theta_i)}$$

$$(B \ll 1) = \int_0^{2\pi} \prod_i \frac{d\theta_i}{2\pi} \sum_{ij} \left(1 + \beta J \cos(\theta_i - \theta_j) + O(\beta^2) \right)$$

spin-spin correlation function

$$\langle \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \rangle = \int_0^{2\pi} \prod_i \frac{d\theta_i}{2\pi} \sum_{ij} \left(1 + \beta J \cos(\theta_i - \theta_j) \right) \cos(\theta_i - \theta_j)$$

$$\sim \left(\frac{\beta J}{2}\right)^{|r|} = \exp\left[-\frac{|r|}{\beta J}\right],$$

$$= \exp\left(-\ln\left(\frac{2}{\beta J}\right)^{|r|}\right) = \exp\left(-\frac{|r|}{\beta J}\right)$$

β 是 correlation length.

另一方面，在低维极限， $(\theta_i - \theta_j)$ 是小的。 $(-\beta J \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j)$ $\vec{s}_i \parallel \vec{s}_j$ $\therefore \cos(\theta_i - \theta_j) = 1 - \frac{1}{2}(\theta_i - \theta_j)^2 + \dots$

$$H = \frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} (\theta_i - \theta_j)^2 \quad (1)$$

$$(\theta_i - \theta_{i+\delta x})^2 + (\theta_i - \theta_{i+\delta y})^2 \Rightarrow a^2 (\partial_x \theta_i)^2 + a^2 (\partial_y \theta_i)^2 = a^2 (\nabla \theta_i)^2$$

直接计算得

$$\beta H = \beta E_0 - \frac{\beta J}{2} \int d\vec{x} |\nabla \theta(\vec{x})|^2$$

$$\beta E_0 = 2\beta J L^2 / a^2, \quad L \text{是 square lattice 侧边, } a \text{ 是 lattice spacing}$$

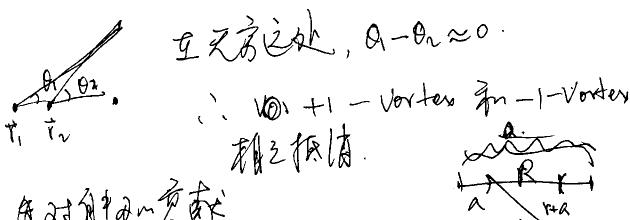
$$\text{这时, } \langle \cos(\theta_i - \theta_j) \rangle \sim \frac{1}{2\pi k T}$$

$\propto e^{-|\theta|/2} \sim \text{exponential decay in } |\theta|$, 这是一个代数 decay, 不符合代数发散.

存在一个相变点.

这个相变点是否和自发磁通量 m 有关, 还有待证明呢? 首先, 我们注意到一来, H 引起的场与背景场相比是微弱的. 但有了背景差别后 $\theta + 2\pi$ 就不是 θ , 是一个周期性场. 我们不能用通常的方法去 rescale θ .

在 zero-temperature, 两个 vortex 组合能单独存在. 但可以有一对带有 charge 的 two vortices 体能存在: ~~由两个~~ 体能存在, ~~且无外~~, ~~constant~~ $\propto \sin \theta$



$$\Delta U = \int_a^R r dr d\theta (\nabla \theta)^2 + \int_a^R r dr d\theta (\nabla \theta)^2$$

$$+ \int_a^{R+a} r dr d\theta (\nabla \theta)^2 = 2 \ln 2J \ln \frac{R}{a}$$

$\frac{R}{a} \gg$ vortices in θ in 空间.

由 $J \propto B_m$.

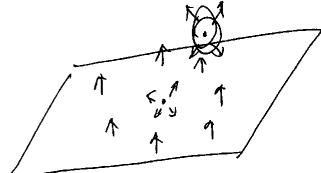
地就生没, 这样相变可能由 J 和 B_m 有关.

$$\nabla \theta \cdot \frac{\partial H}{\partial \theta} = 0 \Rightarrow \nabla^2 \theta = 0,$$

解之: ① $\theta = \text{const.}$ ② $\nabla \theta = (-\frac{y}{r}, \frac{x}{r})$.

$$\oint \nabla \theta \cdot d\vec{r} = 2\pi \quad \text{即 } \oint (\nabla \theta) \cdot d\vec{r} = \oint d\theta = 2\pi n.$$

一个 $-g$ vortex:



$$(\nabla \theta \cdot \nabla \theta) = \left(\frac{x^2 y^2}{r^4} \right) = \frac{1}{r^2}.$$

$$\therefore \text{单个 vortex } \sim \text{常数 } \frac{J}{2} \int d\vec{r} (\nabla \theta)^2 = E_0$$

$$= \frac{J}{2} \int_a^L r dr \int_0^{2\pi} d\theta \cdot \frac{1}{r^2} = J\pi \ln \left(\frac{L}{a} \right)$$

这是 log. 发散.

$$E_{\text{vortex}} = \int d\vec{r} (\nabla \theta)^2 + \int d\vec{r} (\nabla \theta_2)^2 \quad (1)$$

$$\simeq \int_{\text{core}} d\vec{r} (\nabla \theta_1)^2 + \int_{\text{core}} d\vec{r} (\nabla \theta_2)^2 + \int_a^R r dr d\theta (\nabla \theta_1)^2$$

$$+ \int_a^R r dr d\theta (\nabla \theta_2)^2 = 2E_{\text{core}} + 2J\pi \ln \frac{R}{a}.$$

~~有限能级~~. ~~但~~ θ 在 $[-\pi, \pi]$ 之间

这很容易二值化色空间, $\therefore X Y$ model dual to

2 维带电荷色空间. charge \leftrightarrow vorticity.

K-T 相变 in critical T_c : $F = -\frac{\partial E}{\partial T} \approx -\frac{1}{R}$

$-g$ vortex 在 θ 空间是 $a^2 \propto (B_m)$.
在 L^2 空间中, $\theta \propto (L/a)^2$ 的一个
可能的 vortex ~~在~~ $\propto \ln \frac{L}{a}$.

\therefore 在有限尺寸, $-g$ vortex 在 θ 空间是 $(S = \ln(\frac{L}{a}))^2$

$$F = U - TS = (J\pi \ln \frac{L}{a} - T \ln (\frac{L}{a})^2)$$

$$= (J\pi - \frac{2}{\beta}) \ln \frac{L}{a}. \quad \text{即 vortex 能量}$$

\therefore 当 $J\pi - \frac{2}{\beta} < 0$ 时, $-g$ vortex 从 θ 空间出来.
发生相变. $T_c = J\pi / 2k_B$.

第十一章

(11)

KT 相变~ 扰动:

① 从低温讲 → 临界点，越流越快，即序参量有突变。

$$\text{② } KT \text{附近 } F(T) = \begin{cases} \frac{1}{T} e^{-2B(T-T_K)^k}, & T \geq T_K \\ 0, & T \leq T_K \end{cases}$$

⇒ 恒温及台阶级函数连接。

② ⇒ 无序阶相变。① ⇒ 一级相变。

KT 相变~ 玻尔兹曼:

D. J. Bishop and J. D. Reppy.

PRL 40, 1727 (1978)

越流流氢膜 $P_s(UT_K) \sim$ 强度。

第八章 非平衡统计物理

8.1 引言

非平衡统计物理，在我们课程中，只讲授偏离平衡态的近平衡态。在这里耗散和涨落是一对主要矛盾。耗散包含弛豫和输运两种现象。

* 弛豫过程：当平衡态受到小的扰动，则会偏离平衡，一旦扰动取消，系统（经过一定时间）（弛豫时间）后会回到平衡态。从扰动中获取的能量或物质会被耗散掉。

* 输运过程：适当控制外界条件，例如温差、浓度差、电位差（称为广义力或 potential），使系统维持在非平衡态，否则系统内会产生持续不断的对外力或正比的“流”（热流、粒子流、电流）。这反映能级、压强和电荷的转移，称为输运过程。这类过程中耗散或物质，所以也是耗散过程。

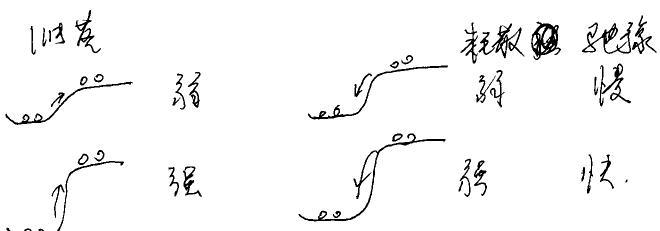
* 测量过程：测量是系统从平衡态向非平衡态的过程。可分为二类：(i) 由物质本身（或物理状态）不连续性引起，宏观物理量围绕平衡态（或称基态）平均值的测量。(ii) 随机外力作用于宏观小物体导致

导致“小物体”位置的偏差。例如布朗运动，电路中的热噪声等。

涨落与耗散是一对紧密联系，相辅相成的矛盾对立面。

(一) 两种弛豫过程：(i) 平衡态下涨落引起的偏离会因受到平衡态的外来扰动，驱动到非平衡态，撤掉外力，会回到平衡态。这两种弛豫至本质是一样的。

(二) 涨落越强，系统的耗散也越强。



涨落与耗散的联系由涨落—耗散定理反映。

(涨落—耗散定理是说：当有一个弛豫过程有耗散时，系统做功时，则存在一个与该涨落有关的通过程。例如：

* 弛豫耗散功能 ↔ 布朗运动 (把动能转化为功能)

* 电阻和 Johnson noise (电路中热噪声)：电阻耗

电能转化为热 ↔ 电路中的热噪声转化为电能

电流。(Nyquist 定理)

* 吸吸收和辐射：系统吸收光能变为 ↔ 辐射时转化为电能

非平衡统计物理的研究方法：

* 最早发展的方法是 Boltzmann 方程：单粒子布函数的运动学方程，即 $\frac{d}{dt} f(p, \vec{r}, t) = \text{外力和分子之间碰撞} \rightarrow \text{随时间} \rightarrow \text{变化}$ 。用于研究耗散、弛豫和理解玻子力学定理 (计数律)。

* 在近平衡态，Kubo 在线性响应理论成为研究输运过程提供了一个更好的框架。Boltzmann 方程与经典力学中牛顿力学定律相似，线性响应理论则与经典力学中的哈密顿方程相似。(用 Liouville 方程) 因而，后者更容易用量子力学。由纠缠方程出发，加上因果律以及一个特定的时间方向可以“证明”或“导出” Boltzmann 方程。这样可以更好地理解耗散从哪里来。纠缠方程是密度矩阵的海森堡方程。是时间反演不变的微扰运动方程，没有耗散。耗散的来源在于，对宏观体系只有纠缠方程的描述但是超了平衡。

这将违反了物理时间方向，破坏了时间反演不变性，造成耗散。

* 研究非平衡统计更有效。里面的方法是用格林函数理论，耗散存在与相空间导数的闭路 Green's function 在共轭时间下半平面以虚数。

(1)

* 研究碰撞问题是与系统总作用力相关的。
从量子上看，碰撞一般是一种简单的随机过程，
对于可逆过程：分布函数随时间演化呈对称
分布概率只与最近邻的一时刻的体系状态有关。
分布函数随时间演化方程称为 Master 方程 (Master
方程中的速度和速率可以直接取值，则称为
Fokker-Planck 方程)

* 如果在碰撞问题中直接研究随机运动的轨迹
本身，则可研究总运动的平均方程：郎之万方程。

* 从量子论来看，Master 方程研究至 Schrödinger 算符进行，郎之万方程研究至 Heisenberg 算符进行。

* 还有平行的非平衡系理论，称为非线性非平衡统计物理。研究还很成熟，我们不讲授。

在这一章，我们不可能讲授非平衡统计的全部内容。我们只讲分子的主要内容：

- (1) Boltzmann eqs., H 定理，熵增加定理
- (2) 线性响应理论，碰撞和扩散 DT.
- (3) 门兹堡理论：布朗运动，Master 方程， Langmuir eq.; 朗之万-耗散定理

参考书：林宗桂；齐世理；赵阳高；
程稼平和邹之仁。

§8.2 Boltzmann 碰撞统计方程

非平衡统计要确定非平衡态的分布函数。在平衡态，分布函数 $f_0 = f_0(v) = f_0(E)$ 与坐标无关，与时间无关。例如，玻色统计 (麦克斯韦)

$$f_0 = \frac{1}{e^{\beta E}} \quad \text{但是非平衡态, } f = f(\vec{r}, \vec{v}, t).$$

Boltzmann 方程就是研究碰撞 ~~过程~~ 互换碰撞力 ~~过程~~ 碰撞统计分布 f 。

(i) 假设： $\lambda_T \ll \delta r$, $\lambda_T = \frac{\hbar}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \sim 10^{-8} \text{ cm}$

即碰撞尺度可忽略。碰撞间隔的时间也很长。

这时碰撞近似为弹性 (0°C , 1 atm) 下的无弹性碰撞。例如氢气 $n = 2.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$,

$$\delta r \sim \sqrt{n} \sim 3.3 \times 10^{-7} \text{ cm}$$

$$m \sim 6.7 \times 10^{-23} \text{ g}$$

$$\lambda_T = \frac{\hbar}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \sim 0.17 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\therefore \frac{\delta r}{\lambda_T} \approx 190.$$

除了 ~~碰撞~~ 低速 ~ 氢之外，一般的气体 (密执安) 都是经典。

(ii) 稀薄和强碰撞。 $\delta r \gg \lambda$ (碰撞网)

力学)，这样，气体在大部分时间内自由运动，发生碰撞的时间短，范围小。这样，可以把分子“运动”和“碰撞”分开考虑。(即“运动”时间不碰撞，“碰撞”时无“运动”。仍以氢气为例， $\delta r \sim 3.3 \times 10^{-7} \text{ cm}$ ，而碰撞的范围取决于斯托力， $d \sim 10^{-8} \text{ cm}$ 。用分子平均自由程估计， $\lambda \sim \frac{1}{n(\delta r)} \sim 0.12 \times 10^{-3} \text{ cm}$ ， $\lambda/d \sim 10^9$ 。

(iii) 稀薄和强碰撞地假设碰撞可以忽略。

为了导出 Boltzmann 方程，还需要进一步简化：

(i). 忽略分子结构，用刚球模型代替连续分布。

(ii). 引入分子混沌假设，忽略了碰撞过程中速度的相互转化。

下面我们将导出 $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ 随时间变化的方程。

$f(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v} dt$ 是 t 时刻在相空间 (\vec{r}, \vec{v}) 处附近 $d\vec{v}$ 内的平均分布。

$t \rightarrow t+dt$, 什么叫做运动

$$[f(\vec{r}, \vec{v}, t+dt) - f(\vec{r}, \vec{v}, t)] d\vec{r} d\vec{v} = \frac{\partial f}{\partial t} d\vec{r} d\vec{v}$$

要把“运动”和“碰撞”都写出来。

$$\frac{\partial f}{\partial t} = (\frac{\partial f}{\partial t})_a + (\frac{\partial f}{\partial t})_c.$$

$d = \text{drift}$, 补加的 $2m$ 漂移。

$c = \text{collision}$.

§8.2.1 碰撞项计算

$$\frac{\partial f}{\partial t} = [f(\vec{r} + \vec{r}' dt, \vec{v} + d\vec{v}, t+dt) - f(\vec{r}, \vec{v}, t)] dt = 0. \quad \text{在“运动”中}$$

分子碰撞时

$$\therefore \frac{\partial f}{\partial t} = (\frac{\partial f}{\partial t})_a + \sum_i \left(\vec{x}_i \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{x}_i} + \vec{v}_i \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}_i} \right) \Rightarrow \text{调整}.$$

$$\Rightarrow (\frac{\partial f}{\partial t})_a = - \cancel{\vec{v}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} - \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}}$$

$$= \cancel{\vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}}} = - \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \cdot (\vec{v} f) - \frac{\partial}{\partial \vec{v}} \cdot (\vec{v} f).$$

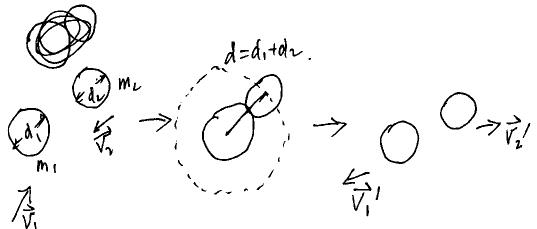
$$\vec{v} = \vec{u} = \vec{v}' + \text{碰撞修正部分}$$

$$\therefore (\frac{\partial f}{\partial t})_a dt d\vec{r} d\vec{v} = - \left(\vec{v}' \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{v}' \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} \right) dt d\vec{r} d\vec{v}$$

§8.2.2 碰撞项-计算

(1)

碰撞项-计算需要知道。

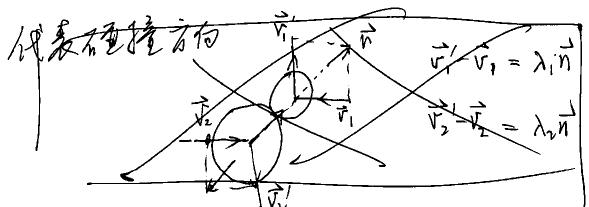


解决问题：碰撞，动量守恒

$$m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2 = m_1 \vec{v}_1' + m_2 \vec{v}_2'$$

$$\frac{1}{2} m_1 \vec{v}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \vec{v}_2^2 = \frac{1}{2} m_1 \vec{v}_1'^2 + \frac{1}{2} m_2 \vec{v}_2'^2$$

两个方程，两个未知数，正好两个碰撞参数。如何

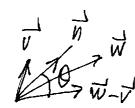
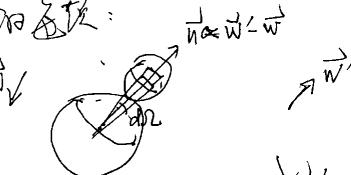


波尔兹曼方程的证明比较复杂，我会把证明过程讲又发给大家（或见附录）。

现在，我的解释

$$(\frac{\partial f}{\partial t})_{\text{coll.}} = \int (f'_v f'_w - f_v f_w) \Lambda d\vec{w} d\Omega$$

相速度：



Λ

$$\Lambda = \frac{4\pi^2}{|\vec{v} - \vec{w}| \cos \theta} \quad f_v = f(\vec{r}, \vec{v}, t) \quad f_w = f(\vec{r}, \vec{w}, t)$$

$$f'_v = f(\vec{r}, \vec{v}', t), \quad f'_w = f(\vec{r}, \vec{w}', t)$$

~~$$\vec{v}' = \vec{v} + \frac{2M_w}{m_v + m_w} [(\vec{w} - \vec{v}) \cdot \hat{n}] \hat{n}$$~~

~~$$\vec{w}' = \vec{w} - \frac{2M_v}{m_v + m_w} [(\vec{w} - \vec{v}) \cdot \hat{n}] \hat{n}$$~~

$$\vec{v}' = \vec{v} + \frac{2M_w}{m_v + m_w} [(\vec{w} - \vec{v}) \cdot \hat{n}] \hat{n}$$

$$\vec{w}' = \vec{w} - \frac{2M_v}{m_v + m_w} [(\vec{w} - \vec{v}) \cdot \hat{n}] \hat{n}$$

~~$$\vec{v}' - \vec{v}_1 = \lambda_1 \hat{n}$$~~

~~$$\vec{v}' - \vec{v}_2 = \lambda_2 \hat{n}$$~~

$$\vec{n} = (0, \varphi) \text{ 表示碰撞方向.}$$

(1) 在与碰撞方向 \vec{n} 垂直的方向, $\vec{v}_1' = \vec{v}_{1\perp}$, 表示速度不变。
“1”指原速度。(指原速度, 在这个方向上, $\vec{v}_1' = \vec{v}_1$)
即 $\vec{v}_1' - \vec{v}_1 = \vec{v}_{1\perp}$. 又 $\vec{n} \perp \vec{e}$ (即 m_1 反向 \vec{v}_1 的冲量方向, 即 $m_1 \vec{v}_1' - m_1 \vec{v}_1 \propto \vec{F}$).
① 对于 n 方向, 对于 \vec{v}_1 速度 $\vec{v}_1' = \vec{v}_1$, 上面有的方程。(6个方程, 除去 $\vec{v}_1 = \vec{v}_{1\perp}$, 有5个方程)
② 对于 \vec{v}_1 和 \vec{v}_2 方程, 有8个未知数 ($\vec{v}_1', \vec{v}_2', \lambda_1, \lambda_2$). 可解.

$$\vec{v}_1' = \vec{v}_1 + \frac{2m_2}{m_1 + m_2} [(\vec{v}_2 - \vec{v}_1) \cdot \hat{n}] \hat{n}$$

$$\vec{v}_2' = \vec{v}_2 - \frac{2m_1}{m_1 + m_2} [(\vec{v}_2 - \vec{v}_1) \cdot \hat{n}] \hat{n}$$

两式相减

$$\vec{v}_2' - \vec{v}_1' = \vec{v}_2 - \vec{v}_1 - 2 [(\vec{v}_2 - \vec{v}_1) \cdot \hat{n}] \hat{n}$$

$$\Rightarrow (\vec{v}_2' - \vec{v}_1')^2 = (\vec{v}_2 - \vec{v}_1)^2.$$

$$(\vec{v}_{12}^2 = \vec{r}_{12}^2)$$

④ 反过来, 从 $(\vec{v}_1, \vec{v}_2) \rightarrow (\vec{v}_1', \vec{v}_2')$ 逆推
碰撞直撞, 即 $\vec{v}_1' - \vec{v}_1 \rightarrow \vec{v}_2' - \vec{v}_2$

$$\vec{v}_1' - \vec{v}_1 = \lambda_1 \vec{n} \Rightarrow \vec{v}_1' - \vec{v}_1' = \lambda_1' \vec{n}',$$

$$\lambda_1' (-\vec{n}) \Rightarrow \lambda_1' = \lambda_1'$$

$$\therefore \vec{v}_1' = \vec{v}_1 + \frac{2m_2}{m_1+m_2} [(\vec{v}_2' - \vec{v}_1') \cdot (-\vec{n})] (-\vec{n})$$

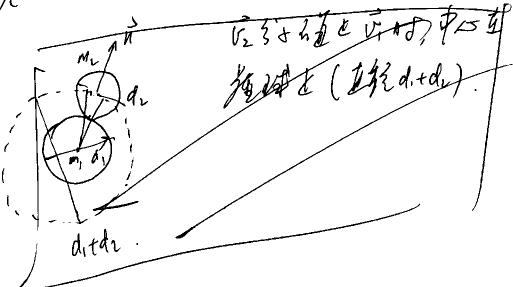
$$\vec{v}_2' = \vec{v}_2 + \frac{2m_1}{m_1+m_2} [(\vec{v}_2' - \vec{v}_1') \cdot (-\vec{n})] (-\vec{n})$$

由 $(\vec{v}_2' - \vec{v}_1') \cdot \vec{n} = -(\vec{v}_2 - \vec{v}_1) \cdot \vec{n} = (\vec{v}_1 - \vec{v}_2) \cdot \vec{n}$
与正碰撞直撞.

现在来计算 $(\frac{\partial f}{\partial t})_c$. 记 $f_i = f(\vec{r}, \vec{v}, t)$,

$f_i'(\vec{r}, \vec{v}_i', t)$. 记 $\Delta f_i^{(+)}$ 为在 dt 时间内空间体积 $d^3 r$ 中
碰撞 (出) $d^3 \vec{v}_i$ 的粒子数, 则撞击率为

$$(\frac{\partial f}{\partial t})_c dt d^3 r d^3 \vec{v}_i = \Delta f_i^{(+)} - \Delta f_i^{(-)}.$$



$\Delta f_i^{(+)}$ 为 $d^3 \vec{v}_i$ 内 m_1 粒子数减少: $(\vec{v}_1, \vec{v}_2) \rightarrow (\vec{v}_1', \vec{v}_2)$.

对工作角积分, 再对 $d^3 \vec{v}_i$ 积分, 即是碰撞 $d^3 r$ 内 m_1 粒子数.

$$\Delta f_i^{(+)} = \left[\int f_i f_2 \lambda_2 d\Omega d^3 r \right] dt d^3 r d^3 \vec{v}_i.$$

同样, $(\vec{v}_1', \vec{v}_2', -\vec{n}) \rightarrow (\vec{v}_1, \vec{v}_2)$ 得出

$$\Delta f_i^{(-)} = \left[\int f'_i f_2' \lambda_2' d\Omega d^3 r \right] d^3 \vec{v}_i' dt d^3 r$$

λ_2' 及 λ_2 , $d\Omega$ 及 $d\Omega$ 是一样的. 只是积分变量而已.

$$d^3 \vec{v}_i' d^3 \vec{v}_i = |J| d^3 \vec{v}_i d^3 \vec{v}_i'.$$

$(\vec{v}_1, \vec{v}_2) \rightarrow (\vec{v}_1', \vec{v}_2')$ 是一个已知变换. $|J|=1$.

$$\therefore (\frac{\partial f_i}{\partial t})_c dt d^3 r d^3 \vec{v}_i = \Delta f_i^{(+)} - \Delta f_i^{(-)}$$

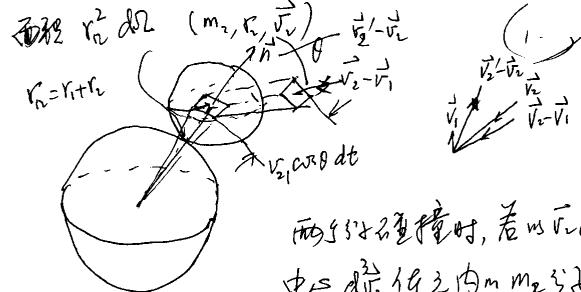
$$= \left[\int (f'_i f_2' - f_i f_2) d^3 \vec{v}_i \lambda_2 d\Omega \right] dt d^3 r d^3 \vec{v}_i.$$

∴ Boltzmann 方程是

$$\frac{\partial f}{\partial t} - (\frac{\partial f}{\partial t})_c = (\frac{\partial f}{\partial t})_c$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{f} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = \int (f'_i f_2' - f_i f_2) d\Omega d^3 \vec{v} d\Omega.$$

$$f'_i = f(\vec{r}, \vec{v}, t), \quad f_2' = f(\vec{r}, \vec{v}'_2, t).$$



而当发生直撞时, 若 $m_1 > m_2$
中 $\propto d^3 \vec{v}_2$ 作之内 m_2 之子
 $\propto \frac{1}{m_1}$ 之子碰撞直撞后,

碰撞方向垂直于 \vec{n} 为该向 m_1 之作角之双曲内,
则由之得可 $\propto d^3 \vec{v}_2$ 为底, 即 $v_{12} \cos \theta dt$
为该向作内, 该向作内作积为 $v_{12} \cos \theta dt v_{12} \cos \theta dt$
其中包含处于 $d^3 r$ 之 m_1 之数为

$$(f_2 d^3 \vec{v}_2) \propto r_n^2 d\Omega v_{12} \cos \theta dt.$$

于是 m_1 之 m_2 由上

$$(f_1 d^3 \vec{r} d\Omega) (f_2 d^3 \vec{v}_2) r_n^2 d\Omega v_{12} \cos \theta dt$$

= dt 时间内, 由于 $d^3 \vec{r} d\Omega$ 之 m_1 之数 $d^3 \vec{v}_2$ 之 m_2

之子直撞方向之 $d^3 r$ 之 m_1 之直撞数. ($\propto f_1^{(+)}$)

$$\delta f_1^{(+)} = f_1 f_2 d^3 \vec{r} d\Omega \Lambda_2 d\Omega dt dr$$

$$\Lambda_2 = r_n^2 v_{12} \cos \theta.$$

(f_1 及 f_2 之相之积. 之和 \propto 温纯对称)

§ 8.3 H 定理, H 函数和熵

在很多场合, 我们用玻耳兹曼熵来表示

$$H = - \sum_i p_i \ln p_i$$

例如信息论中 Shannon 熵. 其实, 这样的 H 不是式子原属于 Boltzmann. H 定理:

$$H = \int f(\vec{r}, \vec{v}, t) \ln f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3 \vec{r} d^3 \vec{v}$$

但于单分子系统, $n = N/V$ 是常数, 平均分布是 Maxwell 分布

$$f = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left\{ - \frac{mv^2}{2k_B T} \right\}$$

$$\Rightarrow H = \int f \left(\ln n + \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi k_B T} - \frac{mv^2}{2k_B T} \right) d^3 \vec{r} d^3 \vec{v}$$

$$\left(\int f d^3 \vec{r} = n, \quad \frac{1}{n} \int \frac{mv^2}{2} f d^3 \vec{v} = \frac{3}{2} k_B T \right)$$

$$= N \left[\ln \frac{N}{V} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right) - \frac{3}{2} \right]$$

而单分子理想气体的高:

$$S = N k_B \left[\ln \frac{N}{V} + \frac{3}{2} k_B T + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right) \right]$$

$$\Rightarrow S = - k_B H + C$$

即 $S \propto -H$, S 与 H 有反比关系

利用 Boltzmann 方程，可以证明

$\frac{dH}{dt} \leq 0$, 称为 H 定理。(而且亨利希·玻尔兹曼已经证明了) 这就是玻尔兹曼定律的“统计物理证明”。是 Boltzmann 方程物理意义的体现。

$$\frac{dH}{dt} = \int \left(\frac{\partial f}{\partial t} \ln f + f \frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial t} \right) d^3v d^3r$$

$$= \int (1 + \ln f) \frac{\partial f}{\partial t} d^3v d^3r$$

B. eq.

$$= - \int (1 + \ln f) (\vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial p}) d^3v d^3r$$

$$= - \int (1 + \ln f) \left(\vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial v} \right) d^3v d^3r$$

$$= - \int (1 + \ln f) (ff_v - f'_v f'_v) d^3v d^3r / \lambda ds d^3r$$

1. ~~直接~~
方法： $\frac{\partial}{\partial r} \cdot (\vec{v} f \ln f) = \vec{v} \cdot (1 + \ln f) \frac{\partial f}{\partial r}$

而 $\int d^3r \nabla \cdot (\vec{v} f \ln f) = \oint dS \vec{v} \cdot (\vec{v} f \ln f) = 0$.

2. ~~间接~~ 方法： $\vec{v} \cdot \vec{F} = 0$. (~~因为~~ $- \vec{F} = \nabla \ln \rho_{\text{tot}}$)

$$\therefore \int \frac{2}{\partial r} (\vec{v} f \ln f) d^3v = \oint dS \vec{v} \cdot \vec{F} f \ln f$$

§ 8.4 Boltzmann 方程的应用

这里我们简单介绍 Boltzmann 方程的一些应用。

首先，Boltzmann 方程可以推广到带电气体，即 $\lambda_T \approx \bar{\lambda}_T$. 这时， $(\frac{\partial f}{\partial t})_c$ 需要修改。(参. (10.4.10)) 其次，不仅考虑经典力学情形， $(\frac{\partial f}{\partial t})_c$ 是指 Boltzmann 方程中没有考虑相对论效应时引入的修正项。即成为相对论式

$$\textcircled{2} \quad (\frac{\partial f}{\partial t})_c \approx - \frac{f - f^{(0)}}{\tau}$$

f 为非平衡分布函数， $f^{(0)}$ 为 ~~平衡~~ (假设) 平衡分布函数， τ 表示了平衡的弛豫时间。

设 f 与 $f^{(0)}$ 无关，即 $f^{(0)}$ 是真正的平衡态。这样仍考虑 \vec{v} 的意义。设外力为 0, \therefore

$$\frac{\partial f}{\partial t} = - \frac{f - f^{(0)}}{\tau} \quad \because f \propto \vec{v} \text{ 无关}, \therefore$$

$$\textcircled{3} \quad \frac{df - f^{(0)}}{df^{(0)}} = - \frac{dt}{\tau}$$

$$f^{(0)(t)} \quad f(\vec{v}, t) - f^{(0)}(\vec{v}) = [f(\vec{v}, 0) - f^{(0)}(\vec{v})] e^{-\frac{t}{\tau}}$$

τ 是弛豫平衡时间。

但 \vec{v} 有 m 且 $v \rightarrow \infty$, 而 $f(v)/_{v \rightarrow \infty} = 0$.

$\textcircled{4}$ because: $n = \int f d^3v = \text{finite}$. ~~所以~~

\therefore dynamic 有 $\frac{dH}{dt} \rightarrow \text{负值} < 0$

$$\therefore \frac{dH}{dt} = - \int (1 + \ln f) (f_i f_i - f'_i f'_i) d^3v d^3r / \lambda ds d^3r$$

$\Rightarrow 1 \leftrightarrow 2$, 都是 ~~对称~~ 的, \therefore

$$\frac{dH}{dt} = - \int (1 + \ln f) (f_i f_i - f'_i f'_i) d^3v d^3r \lambda ds d^3r$$

$\textcircled{5}$ $\frac{dH}{dt}$: $\frac{dH}{dt} = - \frac{1}{2} \int (2 + \ln f_i f_i) (f_i f_i - f'_i f'_i) d\epsilon \dots$

$$v'_i \leftrightarrow v_i, \quad \& d(\dots)' = d(\dots)$$

$$\Rightarrow \frac{dH}{dt} = - \frac{1}{2} \int (2 + \ln (f'_i f'_i)) (f'_i f'_i - f_i f_i) d\epsilon \dots$$

$\textcircled{6}$ $\frac{dH}{dt}$:

$$\frac{dH}{dt} = - \frac{1}{2} \int \underbrace{[\ln(f_i f_i) - \ln(f'_i f'_i)]}_{\geq 0} (f_i f_i - f'_i f'_i) d\epsilon$$

$\therefore \textcircled{5} \& \textcircled{6}$ $f_i f_i = f'_i f'_i$ 时成立. 平衡态

$\therefore \frac{dH}{dt} \leq 0 \Rightarrow \frac{ds}{dt} \geq 0$. 充分条件

$f_i f_i = f'_i f'_i$ 表示 ~~平衡~~ 平衡平行条件. ds/dt > 0

* 大角度和大角产生率 (ds/dt)

平衡问题是其中最重要的问题是电子速率

计算。通过速率方程，可以研究金属自由电子的速率过程。对金属中的自由电子， $F = 0$ ~~且~~ $\frac{d\vec{p}}{dt} = m \vec{v}$ (Fermi 速率)

$$f^{(0)}(\vec{p}) = \frac{1}{e^{(E(\vec{p}) - \mu)/kT} + 1}$$

$$E(\vec{p}) = \frac{p^2}{2m}, \quad \mu \text{ 是化学势. 单位体积内 } \rightarrow \text{ 电子数}$$

$$\text{同温度下 } \rightarrow \text{ 电子速率由 } \rightarrow \text{ 为}$$

$$2 \times \frac{p^2}{h^3} f^{(0)}, \quad \rightarrow \text{ 来自 spin } \uparrow, \downarrow.$$

Boltzmann eq. reads

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} + \vec{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = - \frac{f - f^{(0)}}{\tau}$$

设 ~~在~~ 电子在强外电场中， $\vec{F} = -e\vec{E}$, \rightarrow 电流密度的线性 $\frac{dI}{dt} \approx 0$, $\& f = 0$. \therefore

$$e\vec{E} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = \frac{f - f^{(0)}}{\tau}, \quad f = f^{(0)} + f^{(0)} + \dots$$

得简并一级:

$$e\vec{E} \cdot \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{p}} = \frac{f^{(0)}}{\tau}. \Rightarrow f^{(0)} = e\vec{E} \cdot \vec{p} + \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{p}}$$

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{p}} = \frac{\partial f^{(0)}}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial \vec{p}} = \frac{\partial f^{(0)}}{\partial E} \vec{v}$$

$$f \approx f^{(0)} + eC \vec{E} \cdot \vec{v} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial E}$$

由上式看作 $f^{(1)}(e + eC \vec{E} \cdot \vec{v})$, 即能看作
一个 ω shift.

现在, 取 \vec{E} 方向为 x 轴, 则在 dt 时间内
通过单位 x 方向的 dA 在电场中

$$J_e dt dA = \left[\cancel{f^{(0)}} \right] v_x dt dA + \frac{2d\vec{p}}{h^3}.$$



$$(J_e = nev_x = \frac{2d\vec{p}}{h^3} f \propto v_x)$$

$$\text{即 } J_e = e \int v_x (f^{(0)} + f^{(1)}) \frac{2d\vec{p}}{h^3},$$

$$v_x = p_x/m, f_0(-v_x) = f_0(v_x). \therefore f^{(1)} = 0.$$

$$J_e = e^2 E \tau \int v_x^2 \frac{\partial f^{(0)}}{\partial E} \frac{2d\vec{p}}{h^3}.$$

$$\left(\begin{aligned} \int d\vec{p} &= \int p_x dp_x \cdot \underbrace{d\Omega}_{4\pi} \sin\theta d\theta \\ &= \sqrt{2mE} d\sqrt{mE} \cdot 4\pi \\ &= \frac{4\pi}{2} (2m)^{3/2} \int E^{1/2} dE \end{aligned} \right)$$

$$= e^2 E \tau \int v_x^2 \frac{\partial f^{(0)}}{\partial E} D(E) dE$$

$$D(E) = 4\pi \frac{(2m)^{3/2}}{h^3} E^{1/2}$$

f 不含 \vec{v} (稳态)

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla f + \frac{\vec{E}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = \cancel{(\frac{\partial f}{\partial t})_{\text{coll}}}.$$

$$\frac{d\langle v \rangle}{dt} = -\frac{eE}{m} + i\omega_c \langle v \rangle - \frac{eV}{c}$$

$$\langle v \rangle = -\frac{eEm}{1-i\omega_c} \quad (E = E_x + iE_y) \quad \omega_c = \frac{eB}{mc}$$

$$j = -ne\langle v \rangle = \sigma_e E / (1-i\omega_c), \sigma_e = \frac{ne^2}{m}.$$

$$\vec{j} = \vec{v} \cdot \vec{E}, \quad \vec{v} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} \end{pmatrix}.$$

$$\cancel{\sigma_e} \Rightarrow \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{\sigma_0}{1+i\omega_c \tau},$$

$$\sigma_{xy} = -\sigma_{yx} = -\frac{nec}{B} + \frac{\sigma_{xx}}{\omega_c \tau}.$$

* 当有湿热耗散时 (耗散), 在稳恒状态, 仍可由
弛豫时间近似. 但 f 不再依赖于 \vec{r} , 用场论中
得到的 $f^{(0)}$ 可导出速率. (见书)

$$\text{令 } x, y, z \text{ 轴}, (f^{(0)} \text{ 不变}, v_x \rightarrow v_y \rightarrow v_z, \dots)$$

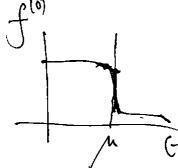
$$\therefore J_e = e^2 E \tau \int C(E) \frac{2d\vec{p}}{h^3} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial E} D(E) dE.$$

$$= \frac{2e^2 E}{3m} \int C(E) E^{3/2} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial E} D(E) dE.$$

对 Fermi gas, $\frac{\partial f^{(0)}}{\partial E}$ 只在 Fermi 面附近不为 0.

且 $T \rightarrow 0$, Fermi 面处 $\delta(E - \mu)$. $\therefore \delta$

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial E} = \delta(E - \mu), f^{(0)} =$$



$$\therefore J_e = \frac{2e^2 \tau C(\mu)}{3m} n^* D(\mu) E.$$

$$\text{对 } n = \int_0^\mu D(E) dE$$

$$= \frac{2}{3} \mu D(\mu).$$

$$\therefore J_e = \frac{ne^2}{m} E. \quad \sigma = \frac{ne^2}{m}$$

正是通常的碰撞场电导率.

若有外加磁场,

$$\vec{F} = -e\vec{E} - \frac{e}{c} \vec{v} \times \vec{B}.$$

~~若 $v = v_x + i v_y$~~ . 考虑 2 维空间情况, 且 $v = v_x + i v_y$. $B \perp x-y$ 平面.

3.8.45 线性响应理论: 子系统

Boltzmann 方程只处理稀薄、短程相互作用气体.
处理近平衡态的非平衡统计理论是 Kubo 提出的线性响应理论. 线性响应理论不仅可用于统计物理, 也可用于量子力学偏微基态. 但是, 它仅适用于经典力学可观察量, 也可用于计算量子力学可观察量. 线性响应理论也是量子力学的密度矩阵方法的延伸.

$$H = H_0 + H_e$$

H_0 是零场时系统能量本征值, $H_e(t)$ 是一个小的外界场. 我们用 ψ 表示子系统研究问题. 子系统 ψ 由 H_0 与 H_e 构成.

$$\text{Schrödinger eq.: } i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = (H_0 + H_e)\psi.$$

假设 ψ 为 ψ_0 ,

$$\psi(t) = e^{-i\frac{H_0}{\hbar}t} \psi_0(t), \text{ Sch. eq. form}$$

$$i\hbar \left(-i\frac{H_0}{\hbar} \right) e^{-i\frac{H_0}{\hbar}t} \psi_0(t) + i\hbar e^{-i\frac{H_0}{\hbar}t} \dot{\psi}$$

$$= \text{左边 } H_0 e^{-i\frac{H_0}{\hbar}t} \psi_0(t) + H_e e^{-i\frac{H_0}{\hbar}t} \dot{\psi}$$

$$\Rightarrow \dot{\psi} = \frac{1}{i\hbar} \left(e^{i\frac{H_0}{\hbar}t} H_e(t) e^{-i\frac{H_0}{\hbar}t} \right) \dot{\psi} \equiv \frac{1}{i\hbar} \tilde{H}_e(t) \dot{\psi}$$

设 $t \rightarrow -\infty$ 时, $\psi(t) = \psi_m$, 是 Schrödinger eq.
m-子系统解. ($t \rightarrow -\infty, H_e(t) = 0, H_0 \psi_m = E_m \psi$)

开始上

$$\varphi(t) = \phi_m + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t \tilde{H}_e(t') \varphi(t') dt'$$

是 Schrödinger eq. in 附录. ④ 是力学方程 A ⑤
在 t 时刻 m 的值是物理上如何知道

$$\begin{aligned} \bar{A}(t) &= \int d\vec{r} \psi^*(\vec{r}, t) A(t) \psi(\vec{r}, t) \\ &= \int d\vec{r} \psi^*(\vec{r}, t) e^{i\frac{\hbar\omega}{\hbar}t} A e^{-i\frac{\hbar\omega}{\hbar}t} \psi(\vec{r}, t) \\ &\equiv \int d\vec{r} \psi^*(\vec{r}, t) A(t) \psi(\vec{r}, t). \end{aligned}$$

⑥ 代入

$$\varphi(t) = \phi_m + \int_{-\infty}^t \tilde{H}_e(t') \left(\phi_m + \int_{-\infty}^{t'} \tilde{H}_e(t'') \psi(t'') dt'' \right) dt'$$

是谓成往复运动，就是④上述的 ⑦ 和 ⑧

$$\tilde{H}_e \text{ 项: } \varphi(t) \approx \phi_m + \int_{-\infty}^t \tilde{H}_e(t') \phi_m dt'.$$

$$\bar{A}_m = \bar{A}(t) \approx \int d\vec{r} \phi_m^* A(t) \phi_m$$

$$+ \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \int d\vec{r} d\vec{r}' [\bar{A}(t), \tilde{H}_e(t')] \phi_m$$

$$\bar{A}(t) - \bar{A}_m \langle m | A | m \rangle = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \langle m | [A(t), \tilde{H}_e(t')] | m \rangle$$

⑨ Fourier 变换

$$\int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} D(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} - i\omega(\vec{k}) t$$

$$\delta \alpha(\vec{r}, t) = e V_0 D(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega(\vec{k}) t}$$

对 (10) 中 H_0 , $D(\vec{k})$ 项求出，则冲击带带电
密度则可以求出。

例 2. ⑩ 电导率。设正弦的用法 ⑪ 告之
则求电导率的一般表达式：

$$H_e = - \int d\vec{r} \vec{j} \cdot \vec{A}, \quad \vec{A} \text{ 是外电场矢量}$$

$$\vec{j} = \vec{j}_1 - \frac{e^2}{m} \hat{n}(\vec{r}) \vec{A}(\vec{r}),$$

$$\vec{j}_1 = \frac{\partial e}{2m} \left((\nabla - \nabla') \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \right)_{\vec{r}=\vec{r}}$$

在外场时, $\langle \vec{j} \rangle = \langle \vec{j}_1 \rangle = 0$.

根据线性响应公式:

$$\langle j_a(\vec{r}, t) \rangle = \sum_{b=1}^3 \int d\vec{r}' dt' K_{ab}(\vec{r}, t; \vec{r}', t') A_b(\vec{r}', t')$$

由 $v \sim \omega/k_F$, $\langle j_a j_b \rangle = 0$, 得到此时的
电导率。

对 (3) 式

$$\langle \vec{A} \rangle_T = \sum_m \frac{1}{Z_G} e^{-(E_m - \mu)/k_B T} \bar{A}_m$$

$$(Z_G \text{ 是 } E \text{ 配分函数}, \frac{1}{Z_G} e^{-(E_m - \mu)/k_B T} = p_m)$$

$$= \sum_m p_m \bar{A}_m = \text{Tr} \bar{P} \bar{A}$$

Kubo 在线性响应理论中可得 P 满足的方程
程由发出来. (见苏氏经典书, 第四节)

下面举二例子.

例 1. 对电子加冲量型脉冲扰动.

$$V(\vec{r}, t) = V_0 e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}} \delta(t)$$

$$H_e = -e V_0 \int d\vec{r} \hat{n} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}} \delta(t).$$

\hat{n} 是粒子数密度算符. 接着而讨论

$$\delta \hat{n}(\vec{r}, t) = i e V_0 \int d\vec{r}' \langle [\hat{n}(\vec{r}, t), \hat{n}(\vec{r}', 0)] \rangle_{t=0} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}'}$$

$$i \langle [\hat{n}(\vec{r}, t), \hat{n}(\vec{r}', 0)] \rangle_{t=0}$$

是描述双极子振荡系数, 如果假设均匀的,
它在 $\vec{r} = \vec{r}', t = 0$ 时

$$K_{ab} = -\frac{e^2 n}{m} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t') \delta_{ab}$$

$$+ i \langle [j_a(\vec{r}, t), j_b(\vec{r}', t')] \rangle \delta(t - t')$$

⑩ Fourier 变换

$$\langle j_a(\vec{r}, t) \rangle = \int \frac{d^3 q dv}{(2\pi)^4} j_a(\vec{q}, t) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r} - ivt}$$

$$\xrightarrow{\text{将 } \delta \text{ 代入}} K_{ab}(\vec{r}, t; t') = \int \frac{d^3 q dv}{(2\pi)^4} K_{ab}(\vec{q}, v) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r} - ivt}$$

$$A_b(\vec{r}, t) = \int \frac{d^3 q dv}{(2\pi)^4} A_b(\vec{q}, v) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r} - ivt}$$

$$\therefore j_a(\vec{r}, t) = \sum_{b=1}^3 K_{ab}(\vec{r}, v) A_b(\vec{r}, v)$$

看电场是 \vec{E} 与 \vec{A} 的关系

$$A_b(\vec{r}, v) = \frac{1}{iv} E_b(v) \delta(\vec{r})$$

$$j_a(v) = \sum_{b=1}^3 K_{ab}(0, v) E_b(v) \delta(v)$$

$$\Gamma_{ab}(v) = \frac{1}{iv} K_{ab}(0, v) \text{ 是电导率张量.}$$

$$\text{电荷量: } \sigma_e = \frac{e^2}{3V} \int_0^\infty dt \int_0^B d\vec{x} \text{Tr} \vec{J} \cdot \vec{J} e^{-iLt} \rho_0.$$

§8.6 量子力学：波动方程

前面讲的是经典力学后量子力学。于是由于是经典力学，波函数表示振动不能用一个微扰论的表示，这时，体系的状态是直接与局域平行。我们称作经典力学的波动方程。而 Hamiltonian 是

$$\begin{aligned} \vec{p} &= m\vec{v} \\ \text{或 } \vec{p} &= -i\hbar\nabla \\ H &= \int H(\vec{r}) d^3r \\ (\text{以 } \delta n, \text{ 对 } \vec{r} \text{ 的 } \delta n) \quad H(\vec{r}) &= \sum_{i=1}^N E_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \\ E_i &= \frac{\hbar^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} U(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \end{aligned}$$

~~IS~~ 表示波

$$N = \int d^3r N(\vec{r}).$$

d^3r 是一个微观量，宏观上讲之，在 d^3r 内，体系接近平行态。~~对每一个~~ 对每一个 local，~~且~~ 局域平行态和局域密度矩阵由

$$\rho(\vec{r}) \sim e^{-\beta(\vec{r}) H_0(\vec{r})}$$

$$H_0(\vec{r}) = H(\vec{r}) - \mu(\vec{r}) N(\vec{r}).$$

(14.)

$$\delta P = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' (L P_L + L \delta P(t'))$$

(14) 约化法

$$\begin{aligned} \delta P &= -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' L P_L + -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \left(\frac{-i}{\hbar} L \right) dt'' (L P_L + L \delta P(t'')) \\ &= -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' L P_L + \left(\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_{-\infty}^t dt' L \left(\frac{-i}{\hbar} L \right) dt'' L P_L \\ &\quad + \left(\frac{i}{\hbar} \right)^3 \int_{-\infty}^t dt' L \int_{-\infty}^{t'} dt'' L \int_{-\infty}^{t''} dt''' L P_L + \dots \\ &\equiv -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' e^{-\frac{i}{\hbar} L(t-t')} L P_L = -\frac{i}{\hbar} \int_0^P e^{-\frac{i}{\hbar} L t'} L P_L dt' \end{aligned}$$

$$\cancel{\frac{i}{\hbar} L P_L} \quad S_Q = -\frac{i}{\hbar} L S_Q$$

$$= -\frac{i}{\hbar} [H, \int \beta(\vec{r}) (H(\vec{r}) - \mu(\vec{r}) N(\vec{r})) d^3r]$$

$$= -\frac{i}{\hbar} [H, \bar{\beta} S_Q] + -\frac{i}{\hbar} [H, \int \frac{\partial \beta(\vec{r})}{\partial \vec{r}} \cdot \nabla (H - \mu N) d^3r]$$

$$= -\frac{i}{\hbar} L \int \frac{\partial \bar{\beta}}{\partial \vec{r}} \cdot \nabla (H - \mu N) d^3r.$$

P. 正比于 $\bar{\beta}$ 或 $\beta \mu$ 的样子。

系位于局域平行态的密度矩阵为 (14)

$$\rho_L = N_L^{-1} e^{-i S_Q}$$

$$S_Q = \int \beta(\vec{r}) [H(\vec{r}) - \mu(\vec{r}) N(\vec{r})] d^3r.$$

N_L 是 1-1-1-1， $\beta(\vec{r}) = 1/k_B T(\vec{r})$ ， $N(\vec{r})$ 是 local 波函数。 $T(\vec{r})$ ， $\mu(\vec{r})$ 在空间中的分布设了位置。这样流。但局域平行态 ρ_L 不能直接求出公式。实际上， ρ_L 是密致矩阵的局部，没有加 ~~的~~ 修正项。

$$\rho = \rho_L + \delta \rho,$$

P 满足演化方程。

$$i \frac{\partial \rho}{\partial t} = \cancel{H}, [\rho, H] = L \rho$$

||

$$\cancel{i \frac{\partial \delta \rho}{\partial t}} = L \rho_L + L \delta \rho$$

$$\therefore \delta \rho(t) = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' e^{-i L(t-t')/\hbar} \cancel{L(t-t')/\hbar} \delta \rho(0) \quad (\text{若 } \hbar = 1).$$

$$[H, \rho_L] = [H, \frac{1}{N_L} e^{-S_Q}]$$

$$= \frac{1}{N_L} [H, -S_Q] + \frac{1}{N_L} [H, (S_Q)_{\text{h.c.}}] + \dots$$

$$= -L S_Q + \frac{1}{N_L} \cancel{(L S_Q) S_Q} + \dots$$

$$= -L S_Q \left(\frac{1}{N_L} (1 - S_Q + \dots) \right) = -L S_Q \rho_L.$$

(由 $L S_Q$ 为 $\frac{\partial \rho}{\partial P}$ ，且小， $\therefore \rho_L \approx \rho_0$)

$$\simeq -L S_Q \rho_0$$

$$= - \int d^3r \cancel{[\rho(\vec{r}) [H(\vec{r}) - \beta(\vec{r}) \mu(\vec{r}) N(\vec{r})]]} \rho_0.$$

$$\rho_0 = e^{-\bar{\beta}(H - \bar{\mu}N)} / \text{Tr} e^{-\bar{\beta}(H - \bar{\mu}N)}$$

$\bar{\beta}$ 和 $\bar{\mu}$ 是 $\beta(\vec{r})$ 和 $\mu(\vec{r})$ 在 \vec{r} 的平均值。

由能量守恒： $\frac{\partial H(\vec{r})}{\partial t} + \vec{P} \cdot \vec{J}(\vec{r}) = 0$

守恒律： $\frac{\partial N}{\partial t} + \vec{D} \cdot \vec{J}(\vec{r}) = 0$.

$$\Rightarrow -\frac{i}{\hbar} L H(\vec{r}) = -\vec{D} \cdot \vec{Q}(\vec{r}), -\frac{i}{\hbar} L N(\vec{r}) = -\vec{D} \cdot \vec{J}(\vec{r})$$

$\vec{Q}(\vec{r})$ 和 $\vec{J}(\vec{r})$ 是随 \vec{r} 变化的。

$$\therefore L\vec{P}_L = \int d\vec{r}$$

$$L\vec{P}_{\perp L} = -i \int d\vec{r} [\vec{\beta}(\vec{r}) \nabla \cdot \vec{\alpha}(\vec{r}) - \beta^L \cdot \vec{\nabla} \vec{\alpha}] \rho_0 \\ = -i \int d\vec{r} [\vec{\alpha} \cdot \nabla \beta(\vec{r}) - \vec{\alpha} \cdot \nabla (\beta^L)] \rho_0 \\ = i \int d\vec{r} [\vec{\alpha} \cdot \nabla \beta(\vec{r}) - \vec{\alpha} \cdot \nabla (\beta^L)] \rho_0 \\ \vec{\alpha} = \vec{\alpha}(\vec{r}) - h \vec{T}(\vec{r}), h = \mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_h.$$

$h(\vec{r})$ 是 local 的, n 是平均数密度。

对于自由能 $\vec{B}(\vec{r})$, 例如, 在场论层面上, 在平衡态时 $\text{Tr } \vec{B}(\vec{r}) \rho_0 = 0$:

$$\langle \vec{B}(\vec{r}) \rangle = \text{Tr} (\vec{B}(\vec{r}) \otimes \rho) \\ = -i \int_0^\infty dt' \text{Tr} \vec{B}(\vec{r}) e^{-iLt'} L\vec{P}_L \\ = \int_0^\infty dt' d\vec{r}' \text{Tr} \vec{B}(\vec{r}') e^{-iLt'} [\vec{\alpha}(\vec{r}') \cdot \nabla \beta \\ - \beta \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_T \vec{\alpha}(\vec{r}') \cdot \nabla \vec{n}] \rho_0$$

若 $T(\vec{r})$ 是空间均的, $\frac{\partial \mu}{\partial n} \neq 0$, 则可得: (一)

$$\langle \vec{\alpha} \rangle = -D \vec{n}, \text{ 打散子级}$$

$$D = \beta \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right) \frac{1}{3V} \int_0^\infty dt \text{Tr} \vec{\alpha} \cdot \vec{\alpha} e^{-iLt} \rho_0.$$

$$= \frac{1}{e^2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right) \frac{e^2}{3} \rho_0 e^{iL\rho_0}$$

$$\sigma_{ab} = \frac{e^2 \beta}{30V} \int_0^\infty dt \text{Tr} \vec{\alpha} \cdot \vec{\alpha} e^{-iLt} \rho_0. \quad (S.2.10)$$

是电导率. ($\propto \sigma_{ab}(v) = \frac{1}{v} K_{ab}(0, v) \ln \frac{v}{v_0}$)

$$\cancel{\text{由 } \vec{\alpha} \rightarrow \vec{\alpha} + \vec{T}} \quad ; \vec{v} \rightarrow \frac{1}{\beta} = T.$$

粒子扰动造成的一流函数与打散子级
系级 (即打散子级、打散子级) 与粒子
有时称为 (一) 粒子-时间态定理. (即一
流函数与粒子-时间态定理). 布朗运动
与力 (即在粒子-时间态定理中是 m⁽¹⁾)
粒子-时间态定理. 这里的时间是随和什么
一起走.

若 $\vec{\alpha}$ 变, 又 n 是空间均的. (1.1)

$$\langle \vec{B} \rangle = \frac{1}{V} \int_0^\infty dt \text{Tr} \vec{B} e^{-iLt} [\vec{\alpha} \cdot \nabla \beta - \beta \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_T \vec{\alpha} \cdot \nabla \vec{n}] \rho_0.$$

$$\vec{B} = \int d\vec{r} \vec{B}(\vec{r}), \vec{\alpha} = \int d\vec{r} \vec{\alpha}(\vec{r}), \vec{\alpha}_e = \int d\vec{r} \vec{\alpha}_e(\vec{r}).$$

若 μ 有温度梯度, 但 $\vec{\alpha} = 0$, 则 $\vec{\alpha}_e = \vec{\alpha}$, 取 $\vec{B} = \vec{\alpha}$,

$$\therefore \langle \vec{\alpha} \rangle = \frac{1}{V} \int_0^\infty dt \text{Tr} (\vec{\alpha} \cdot \vec{\alpha}) e^{-iLt} \rho_0.$$

$$\langle \vec{\alpha} \rangle = \cancel{K \nabla T} = \cancel{K \nabla \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_T} + \cancel{K \frac{1}{3} \nabla \vec{B}}$$

$$\langle \vec{\alpha} \rangle = -K \nabla T = -K \nabla \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_T = +K \nabla^2 \nabla \beta \quad (k_B = 1)$$

另一方面, $(\beta \cdot \vec{\alpha}) \vec{\alpha} = \beta (\vec{\alpha} \cdot \vec{\alpha}) \vec{\alpha} = (A_x R_x \alpha_x + A_y R_y \alpha_y + A_z R_z \alpha_z)$
 后面几项 $\cancel{A_x R_x \alpha_x + A_y R_y \alpha_y + A_z R_z \alpha_z}$.

$$\therefore \langle \vec{\alpha} \rangle = \underbrace{\left(\frac{1}{3k_B T^2 V} \int_0^\infty \text{Tr} \vec{\alpha} \cdot \vec{\alpha} e^{-iLt} \rho_0 dt \right)}_{K \text{ 打散子级}} \rho_0 \beta$$

S.8.7 附带观察: ~~153~~ 153

因为在一般统计物理书中都是单独这一章. 涉及到与时间相关的统计物理. 而且补充时间偏振
 平衡和非平衡有内在联系. 所以, 我们把时间相关的
 [2]-章. 时间观为一章. 也是因接接触时间相关的.
 由物理状态的不连续性引起. ~~接触时间相关~~
 另一类是随外力引起的. 这里是研究荷电.
 在讲电场时, 我们说正则子级与大通量接触,
 通过能会因接触而使时间:

$$\sqrt{E-E^*}/E \sim 1/\nu.$$

互粒子极化 ($n = \frac{N}{V}$ fixed when N and $V \rightarrow \infty$).
 这种广义的运动/m/叫作子级. 在互粒子极化
 可以同时有粒子和打散子级. 却 $\sim 1/\nu$.
 这些用子有微扰方法/m/互粒子极化时,
 这些计算很直接, 但一些没有微扰方法时, 例如
 大强弱场/m/时间, 不适用. 在这里我们
 经过互粒子极化/互粒子极化应用, 及讨论他
 们的子级的偏差去说根本.

§8.4.1 例题：玻尔兹曼统计

(1)

(Smoluchowski-Einstein方法)

对于处于平衡态的分子系统，玻尔兹曼分布的平衡态熵是

$$S = k_B \ln W_{\max}, \quad \text{且} \quad W_{\max} = e^{\frac{S}{k_B}}$$

偏微分得：

$$W = e^{\frac{S}{k_B}}.$$

这相当于意味着系统的平衡条件 $\Delta E = 0, \Delta V = 0$ 。

对已知条件，条件变为 $\Delta E + \Delta E_e = 0, \Delta V + \Delta V_e = 0$ 。
 $e^{\frac{S}{k_B}}$ 表示外部因素 E_e, V_e 对 E, V 的影响。

$$\therefore W_T = W_{T, \max} = e^{\frac{(\Delta S + \Delta S_e)/k_B}{k_B}}$$

$$= W_{\max} e^{\frac{(\Delta S + \frac{\Delta E_e + \Delta P \Delta V_e}{T})}{k_B T}}.$$

$$= W_{\max} e^{\frac{(\Delta S - \Delta E - \Delta P V)}{k_B T}}.$$

$$= W_{\max} e^{-(\Delta F + \Delta P V)/k_B T}$$

$$\Delta F = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, P} \Delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T (\Delta V)^2 + \dots$$

$$-\frac{\partial F}{\partial P} \quad - \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial P}$$

如果假设 $M = \text{const}$, 则 $M = \rho V$ 成立。

$$\Rightarrow \Delta M = \Delta P V + \rho \Delta V = 0 \Rightarrow \frac{\Delta P}{P} = -\frac{\Delta V}{V}$$

$$\therefore \frac{(\Delta P)^2}{P^2} = \frac{(\Delta V)^2}{V^2} = -k_B T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T.$$

$\rho = \frac{N}{V}$, 故 V 变化, 则 $\Delta P \propto \Delta N$.

$$\therefore \frac{(\Delta N)^2}{N^2} = \frac{(\Delta P)^2}{P^2} = -\frac{k_B T}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T.$$

一般

$$\Delta P = \frac{\Delta N}{V} - \frac{N \Delta V}{V^2},$$

$$(\Delta P)^2 = \left(\frac{\Delta N}{V} \right)^2 - 2 \frac{\Delta N \Delta P N}{V^3} + \frac{N^2 (\Delta V)^2}{V^4}$$

$$\frac{(\Delta P)^2}{P^2} = \frac{(\Delta N)^2}{N^2} + \frac{(\Delta N)^2}{N^2} = 2 \left(\frac{\Delta N}{N V} \right)^2.$$

对理想气体, $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{P} = -\frac{V^2}{N k_B T}$

$$\Rightarrow \frac{(\Delta N)^2}{N^2} - \frac{k_B T}{V^2} \left(-\frac{V^2}{N k_B T} \right) \propto \frac{1}{N}. \quad \checkmark$$

与实验结果一致。

$$W_T \approx W_{\max, T} \exp \left(\frac{1}{2k_B T} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \right)$$

这就是玻尔兹曼分布的推导。但要注意的是这个推导只适用于平衡态。

$$\overline{(\Delta A)^2} = \int (\Delta A)^2 W d(\Delta A) / \int W d(\Delta A) \neq 0.$$

$$\overline{(\Delta V)^2} = \frac{\int_{-V}^{+V} (\Delta V)^2 \exp \left[\frac{1}{2k_B T} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \right] d(\Delta V)}{\int_{-V}^{+V} \exp \left[\frac{1}{2k_B T} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \right] d(\Delta V)}$$

$$= \frac{\int_{-V}^{+V} (\Delta V)^2 \frac{k_B T}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} \frac{1}{2V} d \left(\exp \left(\frac{1}{2k_B T} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \right) \right)}{\int_{-V}^{+V} \exp \left(\frac{1}{2k_B T} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \right) d(\Delta V)}$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta V (k_B T)}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} \exp \left(\frac{1}{2k_B T} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \right) \Big|_{-V}^{+V}$$

$$- k_B T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = - k_B T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right).$$

$$\therefore \frac{\overline{(\Delta V)^2}}{V^2} = - \frac{k_B T}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T.$$

由此可知分子运动状态由两个因素决定：“平均数”
及 $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0$, 即 ΔP 与 ΔV 无关。

$$\Delta F = -P \Delta V - \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T (\Delta V)^2 + \dots$$

$$\therefore W = W_{\max} \exp [-\alpha X^2],$$

$$\alpha = \frac{1}{24k_B T} \left| \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T \right|, \quad X = \Delta V.$$

$$\overline{(\Delta V)^2} = \frac{\int_0^\infty X^2 e^{-\alpha X^2} dX}{\int_0^\infty e^{-\alpha X^2} dX} = \frac{\Gamma(\frac{3}{2})}{\Gamma(\frac{1}{2})} \frac{1}{\alpha^{\frac{1}{2}}} = 0.338 \left[\frac{1}{24k_B T} \left| \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T \right| \right]^{\frac{1}{2}}$$

对液体和固体气体,

$$P_C = \frac{a}{27b^2}, \quad V_C = 3b, \quad T_C = \frac{8a}{27bR}.$$

$$\text{液体-气体平衡方程: } (P + \frac{a}{V})(V - b) = RT$$

$$\Rightarrow P = \frac{3RT}{3V - V_C} - \frac{9RT_C V_C}{8V^2}$$

$$\therefore V = \frac{N}{N_A} V, \quad \left(V_C = \frac{N}{N_A} V_C \right), \quad N_A = 6.02 \times 10^{23}$$

$$P = \frac{3NkT}{3V - V_C} - \frac{9NkT_C V_C}{8V^2}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = -\frac{48NkT}{(3V - V_C)^2} + \frac{27NkT_C V_C}{V^3}, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T_C} = -\frac{27NkT_C}{8V_C^2}$$

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_c = 0.338 \left[-\frac{V^4}{24kT_c} \left(\frac{\partial^3}{\partial V^3} \right)_{T_c} \right]^{-k}$$

(1-)

$$= 0.901 / \text{尔.}$$

一般情况 $\frac{\Delta V}{V} \propto V$ 比较， V 越深越
多。但临界点时要到至深入分子 phase
内部太深。

~~分子数对吸收~~

两点应用：

① 在空气中布纹测温的原理，可以解释为什么
云天是蓝色的。我们考虑空气是干净的
情况，这时，是受周围空气密度引起的散
射，散射的强度

$$\langle I \rangle \propto \frac{1}{x^2} \frac{\Delta P^2}{P^2}$$

② 没有尘埃粒子的，即没有散射光。光的波长
越短，散射越强。蓝天波长短，所以看到的
最强散射光是蓝色的 \Rightarrow 蓝天。③ 太空，互穿
空间中，宇宙微粒时，杂质散射占优，所以
看到的不是蓝天了。

空气颗粒由穿透大气后
变成散射混合。

在太空，天空是黑色的。

④ ⑤ 天空，但在清晨和傍晚，太阳
光穿空气层厚，穿透大气层才能发生散射，
但蓝光早就被大气吸收，只有漫射光长
红光穿透过来， \therefore 太阳 \Rightarrow 红日。

⑥ 对液体作，至临界点处

$$\langle I \rangle \propto \frac{1}{x^2} \left[-\frac{V^4}{24kT} \left(\frac{\partial^3}{\partial V^3} \right)_T \right]^{-k}$$

与气体散射比正常情况下更厉害。
液体透明的液体由于光散射变成乳白色。

§8.3.2 高斯分布

对任意粒子 x , X , $\Delta x = X - \bar{x}$; 常常也
用独立的 x 来表示： $S = S(x)$.

$$\Delta S = S - \bar{S} = S(x) - \bar{S}(\bar{x}) = \Delta S(x).$$

类似于压强，假设 x 出现偏差的几率

$$W(x) dx \propto e^{-\Delta S(x)/k_B T}.$$

问： x 是什么？

$$\Delta S = \Delta S(0) + \frac{\partial S}{\partial x} \Big|_{x=0} x + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \Big|_{x=0} x^2 + \dots$$

$\because x > 0$ 时 S 取极值，

(1b)

$$\therefore \frac{\partial S}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \quad \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \Big|_{x=0} < 0.$$

$$\therefore W(x) dx \approx A e^{-\frac{3x^2}{2k_B T}} dx, \quad 3 = -\frac{\partial S}{\partial x} \Big|_{x=0} > 0.$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} W(x) dx = 1, \quad \Rightarrow A = \sqrt{\frac{3}{2\pi k_B T}}.$$

$$W(x) dx = \sqrt{\frac{3}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{3x^2}{2k_B T}} dx$$

即是 x 出现偏差的高斯分布，Gauss 分布。

$$\text{且} : \quad \bar{x} = \sqrt{\frac{3}{2\pi k_B T}} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\frac{3x^2}{2k_B T}} dx = \frac{k_B T}{3}.$$

$$\therefore 3^2 = k_B T, \quad \therefore W(x) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi k_B T}} e^{-\frac{x^2}{2k_B T}} dx.$$

* 高斯分布可以推广到多维。

* 高斯分布对 n 在小体积 V 中 $n >> n - \bar{n}$.

一般情况下，用泊松分布。

§8.4.3 附近空间关联

至临界点，散射减弱，粒子和至临界点时度变
得很强烈。事实上，由于至临界点，关联长度很长，不
同空间里的粒子之间关联可以导致更强的消散。
我们在流体的理论中已经看到至临界点时
的引起 $\langle \bar{n}(r) \bar{n}(r') \rangle$ 和 $\langle \bar{n}(r) \bar{n}(r') \rangle$ 非平衡平均值的关系。
但流体的理论没有至临界点时的关联函数。
至线的用分子子理论讨论至临界点时的
关联时有限制。具体讨论关联函数，现在找共享于

这 density-density correlation function

$$C(\vec{r}, \vec{r}') = \langle (\bar{n}(\vec{r}) - \langle \bar{n}(\vec{r}) \rangle)(\bar{n}(\vec{r}') - \langle \bar{n}(\vec{r}') \rangle) \rangle$$

$$= \langle \Delta \bar{n}(\vec{r}) \Delta \bar{n}(\vec{r}') \rangle.$$

$$\langle \Delta \bar{n}(\vec{r}) \rangle = 0.$$

\therefore 只有 $\Delta \bar{n}(\vec{r})$ 与 $\Delta \bar{n}(\vec{r}')$ 独立，即 $C(\vec{r}, \vec{r}')$

$$= \langle \Delta \bar{n}(\vec{r}) \rangle \langle \Delta \bar{n}(\vec{r}') \rangle = 0 \Rightarrow 无关联。$$

$C(\vec{r}, \vec{r}') \neq 0$, 则空间里存在关联。

考虑均流体， $\langle \Delta \bar{n}(\vec{r}) \rangle = \bar{n}$, 与无关。由单粒子
模型， $C(\vec{r}, \vec{r}') = C(\vec{r}-\vec{r}')$, 存在空间相关。

$$C(\vec{r}-\vec{r}') = C(|\vec{r}-\vec{r}'|), \quad \text{且随距离有关}.$$

$\therefore \nabla \cdot \vec{A} = 0$,

(1)

$$C(\vec{r}) = \langle \Delta n(\vec{r}) \Delta n(0) \rangle$$

$$\text{设 } \Delta n(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}} \tilde{n}_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}$$

$$\Delta n^*(\vec{r}) = \Delta n(\vec{r}) \Rightarrow \tilde{n}_{\vec{q}}^* = \tilde{n}_{-\vec{q}}$$

$$|\tilde{n}_{\vec{q}}|^2 = \int d\vec{r} d\vec{r}' (\Delta n(\vec{r}) \Delta n(\vec{r}')) e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}-\vec{r}')}}$$

$$\begin{aligned} \langle |\tilde{n}_{\vec{q}}|^2 \rangle &= \int d\vec{r} d\vec{r}' \langle \Delta n(\vec{r}) \Delta n(\vec{r}') \rangle e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}-\vec{r}')} \\ &= V \int d\vec{R} \langle \Delta n(\vec{R}) \Delta n(0) \rangle e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}} = V \tilde{C}(\vec{q}) \end{aligned}$$

$$\therefore C(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}} \langle |\tilde{n}_{\vec{q}}|^2 \rangle e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}$$

$$\text{由 } \frac{\partial f}{\partial T} = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad W = W_{\max} e^{-(\Delta F + PV)/kT} = W_{\max} e^{-\Delta F/kT}$$

$$\Delta F = \int (f - \bar{f}) d\vec{r}.$$

$f(\vec{r})$ 是单体体积 local free energy. 若 T 固定, Δf 可视作 ΔF .

$$\Delta f = \frac{a}{2} (\Delta n)^2 - \frac{b}{2} (\Delta n)^2 \quad (\int_{n=0}^{\infty} n^2 d\vec{r} =)$$

(~~由 ΔF 表明~~, 由 Δf 表明 ΔF 低阶是 $(\Delta n)^2$.
 Δn 为单体 Δf 在空间依赖. 而 ΔF 为 0.
这是 Landau-Ginzburg 理论.)

$$\langle |\tilde{n}_{\vec{q}}|^2 \rangle = \int_{\vec{q}} \pi d\tilde{n}_{\vec{q}} |\tilde{n}_{\vec{q}}|^2 W / \int_{\vec{q}} \pi d\tilde{n}_{\vec{q}} W. \quad (16) \quad (\text{Gauss 分布})$$

$$\begin{aligned} &\equiv \int_{-\infty}^{+\infty} d\tilde{n}_{\vec{q}} |\tilde{n}_{\vec{q}}|^2 W / \int_{-\infty}^{+\infty} d\tilde{n}_{\vec{q}} W \quad (\text{Gauss 分布}) \\ &= \frac{\sqrt{kT}}{a+b\tilde{n}_{\vec{q}}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore C(\vec{r}) &= \frac{kT}{V} \sum_{\vec{q}} \frac{1}{a+b\tilde{n}_{\vec{q}}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \\ &= \Rightarrow kT \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{q} \frac{1}{a+b\tilde{n}_{\vec{q}}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \\ &= \frac{kT}{(2\pi)^3} \int d\vec{q} \frac{1}{a+b\tilde{n}_{\vec{q}}} \int_0^{2\pi} d\theta e^{i\vec{q} \cdot \vec{r} \cos \theta} \\ &= \frac{kT}{4\pi b} \frac{1}{\tilde{n}_{\vec{q}}} e^{-\tilde{n}_{\vec{q}}^2}, \quad \tilde{n}_{\vec{q}} = \sqrt{\frac{b}{a}}, \sim (T-T_c)^{1/2}. \end{aligned}$$

这叫 mean field 模型. \downarrow 简化模型.

在计算时, 我们讲了冲量型模型
热扰动, $D(\vec{q})$ 在对 \vec{q} 的平均值, \vec{q} 在 \vec{q}
空间是随机的, 它和 $\langle |\tilde{n}_{\vec{q}}|^2 \rangle$ 相等.

由插图, $a = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_T$ (见书 570)

而到常数 $\left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_T = 0 \therefore a = a_0 (T - T_c)$.

$$\begin{aligned} \nabla n(\vec{r}) &= \nabla \Delta n(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}} \tilde{n}_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}} \tilde{n}_{\vec{q}} i\vec{q} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}} \tilde{n}_{\vec{q}}^* (i\vec{q}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \\ (\nabla n(\vec{r}))^2 &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}, \vec{q}'} \tilde{n}_{\vec{q}}^* \tilde{n}_{\vec{q}'} i\vec{q} \cdot i\vec{q}' e^{-i(\vec{q}-\vec{q}') \cdot \vec{r}} \end{aligned}$$

$$\therefore \Delta f = \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}, \vec{q}'} \tilde{n}_{\vec{q}}^* \tilde{n}_{\vec{q}'} \left(\frac{a}{2} + \frac{b}{2} \vec{q} \cdot \vec{q}' \right) e^{-i(\vec{q}-\vec{q}') \cdot \vec{r}}$$

$$\begin{aligned} \Delta F &= \int d\vec{q} d\vec{q}' \Delta f = \frac{1}{2V} \sum_{\vec{q}, \vec{q}'} \tilde{n}_{\vec{q}}^* \tilde{n}_{\vec{q}'} \left(\frac{a}{2} + \frac{b}{2} \vec{q} \cdot \vec{q}' \right) \delta_{\vec{q}, \vec{q}'} \\ &= \frac{1}{2V} \sum_{\vec{q}} (a + b \vec{q}^2) |\tilde{n}_{\vec{q}}|^2 \end{aligned}$$

$$\therefore W = W_{\max} \exp \left(-\frac{1}{2kT} \sum_{\vec{q}} (a + b \vec{q}^2) |\tilde{n}_{\vec{q}}|^2 \right)$$

$$= W_{\max} \exp \left(-\frac{a+b\tilde{n}^2}{2kT} \right).$$

这式子表明, 密度涨落运动是 local 的. 不同 \vec{q} 间 \vec{q} 间是独立. 是 Gauss 分布. (小尺寸).
这叫 mean field 模型.

3.8.1 液体模型: 随机外场和布朗运动

关于布朗运动, 我们已经了解初步故事. 说的是在液体中宏观地, 微观上都做随机的布朗运动. 爱因斯坦在 1905 年正确地解释了布朗运动. 对分子底正性, 或说分子间吸引有反作用. 现在, “布朗运动”代表广义的“微粒”在广义的随机“场”下随乱运动. 是一个重要的物理现象.

3.8.1.1 布朗方程

用布朗方程可以对布朗运动作一些预言直接理解. ~~由~~ 布朗方程 布朗解 $\sim 10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ cm}$

~~由~~ 大于 ~~由~~ 两种力作用

① 由速度 \vec{v} 力, 则 $\vec{F} = m \vec{v}$, m 为液体质量.

② 由周围分子碰撞. 液体密度, $n \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$,
液体分子密度 $\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, 则碰撞次数 $\sim 10^{22-4} / \text{秒}$
分子碰撞次数 $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $\sim 10^{18} \text{ sec}$
由 $\tau = \frac{1}{10^{18}} \text{ sec}$ 为碰撞持续时间. 可以这种
力为随机力 \vec{F} .

布朗运动满足牛顿第二定律

$$m \frac{d\vec{u}}{dt} = \vec{F}_0 + \vec{F}_1(t) + \vec{F}_2(t). \quad (\vec{u} \text{ 是速度})$$

例如，考虑在水平方向 (x) 上的投影，运动和力满足
只有粘滞力 $-2u_x = -2u$, $F_2(t) = X(t)$.

$$m \frac{du}{dt} = -2u + X(t)$$

这还是微分方程.

$$m x \frac{dx}{dt} = -x^2 \frac{dx}{dt} + x X(t),$$

$$\frac{m}{2} \frac{d^2 x^2}{dt^2} - m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = -\frac{x}{2} \frac{dX^2}{dt^2} + x X$$

对大数布朗运动求解平均

$$\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2} \langle x^2 \rangle - m \langle u^2 \rangle = -\frac{x}{2} \frac{d\langle X^2 \rangle}{dt^2} + \langle x X \rangle = 0.$$

由能守恒定理, $m\bar{u}^2 = kT$.

$$\frac{d^2}{dt^2} \langle x^2 \rangle + \frac{1}{\tau} \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle - \frac{2kT}{m} = 0, \quad \tau = \left(\frac{\alpha^2}{m} \right)^{-1}$$

$$\Rightarrow \langle x^2 \rangle = \frac{2kT\tau}{m} t + C_1 e^{-t/\tau} + C_2.$$

若至 $t=0$, $\langle x^2 \rangle$ 和 $\frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = 0$. 则

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2kT\tau}{m} \left(\frac{t}{\tau} - (1 - e^{-t/\tau}) \right)$$

$$\begin{aligned} \therefore n(x, t+\tau) &= \int_{-\infty}^{t+\tau} f(x-x', \tau) n(x', t) dx' \\ &= \int_{-\infty}^{t+\tau} f(z, \tau) n(x-z, t) dz \\ \text{又 } \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x, \tau) &= 1 \\ \text{且 } f(x, \tau) &= f(-x, \tau). \end{aligned}$$

这说明, n

$$n(x, t+\tau) = n(x, t) + \tau \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{1}{2} \tau^2 \frac{\partial^2 n}{\partial t^2} + \dots$$

$$\text{对 } z, \quad n(x-z, t) = n(x, t) - \frac{3}{2} \frac{\partial n}{\partial x} + \frac{1}{2} \frac{3^2}{2} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \dots$$

设 $\frac{\partial n}{\partial x}(x, t)$ 在 x 处很小时, \therefore

$$n(x, t+\tau) \approx n(x, t) + \tau \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{1}{2} \tau^2 \frac{\partial^2 n}{\partial t^2} + \dots$$

$$\int_{-\infty}^{t+\tau} f(z, \tau) \left(n(x, t) + \frac{3}{2} \frac{\partial n}{\partial x} + \frac{1}{2} \frac{3^2}{2} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \right) dz$$

$$= n(x, t) + \frac{1}{2} \langle z^2 \rangle \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}, \quad D = \frac{\langle z^2 \rangle}{2\tau} \quad \text{扩散方程.}$$

\therefore 布朗运动就是扩散过程.

$$若 t \ll \tau, \text{ 则 } \langle x^2 \rangle = \int \frac{2kTc}{m} dz$$

$$\left(\frac{c}{\tau} - (1 - e^{-t/\tau}) - \frac{1}{2} \frac{t^2}{\tau^2} \right) = \frac{kT}{m} t^2 = \langle u^2 \rangle t^2$$

这就是说, 当观察时间 $t \ll \tau$ 时, 扩散满足牛顿第二定律

即 $\ddot{x} = 0$.

$$\langle x^2 \rangle \approx 2 \frac{kTc}{m} t + \frac{2kT}{\tau} t^2 = 2Dt.$$

爱因斯坦通过计算 $\langle x^2 \rangle \propto t$ 得到了这个结果. (可以估算, 对水中大分子 $\sim 10^{-5} \text{ cm m}^{-3}$, $c \sim 10^{-7} \text{ s}$, 这些速率比沉降 $\sim 10^{-10} \text{ m s}^{-1}$ 快很多, 而且时间常数小得多.)

8.8.2 布朗运动的扩散

布朗运动用微粒扩散解释也许可以更好地推广到其他类型的过程, 而且可以推广到非随机过程.

设 $n(x, t) dx$ 是在 t 时刻 x 与 $x+dx$ 之间
的 x 轴上单位体积内 Brownian 粒子数 (即 $n(x, t)$)
是粒子由 x 移动到 $x+dx$ 时被转移 (或到达 $x+dx$ 时被吸收) 的概率. 那么 $n(x, t)$ 就是

上面方程的解

$$\frac{\partial}{\partial t} n(x, t+t') = -D \frac{\partial^2}{\partial x^2} (x, t+t') = 0$$

$$\int_{-\infty}^{t+\tau} \left[\frac{\partial}{\partial t} f(x-x', t') - D \frac{\partial^2}{\partial x'^2} f(x-x', t') \right] n(x', t') dx' = 0$$

$$\therefore \frac{\partial}{\partial t} f(x-x', t) - D \frac{\partial^2}{\partial x'^2} f(x-x', t) = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial t} f(z, t) - D \frac{\partial^2}{\partial z^2} f(z, t) = 0.$$

满足 $f(z, 0) = 0$ 并且 $\lim_{z \rightarrow \infty} f(z, t) = 0$

由 $\int_{-\infty}^{t+\tau} f(z, t) dz = 1$, 且 $f(z, 0) = 0$, if $z \neq 0$,

$$\therefore f(z, 0) = \delta(z).$$

$$\therefore f(z, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-z^2/4Dt}.$$

$\Rightarrow \langle z^2 \rangle = 2Dt$. 这是爱因斯坦
的结果.

以后将证明, 这方程是随机过程

Master 方程对 Brown 运动的解

例.

讲义方程 \Leftrightarrow Master 方程, 从力学看, 一个是经典力学,
讲义方程可理解为运动方程, 一个是 Schrödinger 方程, 对论运动或量子
场论~运动方程. 后者更易于推广出多维情况.

这时热噪声可以用波动方程表示
有布朗运动形式

$$I(t) \leftrightarrow u(t)$$

$$L \leftrightarrow m$$

$$R \leftrightarrow \omega$$

$$V(t) \leftrightarrow X(t).$$

1.6.6. 请见复本节 (11.6.6)-(11.6.7).

在电场中，~~时间~~请见 (即时间 \rightarrow Fourier 变换) 需要从 Brownian 运动中分离出来。设 $V(t)$ 在 Fourier 变换：

$$\tilde{V}(w) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} V(t) e^{-iwt} dt$$

(电场对粒子贡献)
 $\langle V(t) V(t+s) \rangle = \int d\omega d\omega' \tilde{V}(\omega) \tilde{V}(\omega') e^{i\omega t + i\omega' t+s}$

$$\Leftrightarrow \langle V(t) V(t+s) \rangle = C \delta(s)$$

$$\frac{1}{4\pi} \int d\omega d\omega' \langle \tilde{V}(\omega) \tilde{V}(\omega') \rangle e^{i\omega t + i\omega' t+s} = C \delta(s)$$

$$= C \frac{1}{2\pi} \int d\omega' e^{i\omega' s}$$

1.6.7. (1) $\propto T$, = 热噪声

(2) $\propto R$, 噪声无热噪声. (3) $\langle \bar{V}^2 \rangle \neq 0$, 即 $\langle \bar{V} \rangle \neq 0$, (4) $S(v) \propto v$ 无关, 而 $\propto v^2$ 称为 white noise. (类似于白光, 各种频率成分随机相加).

这种噪声又称为 Johnson noise, $S(v) = 4kTR$ 称为 Nyquist 定理

§8.8.7. Shot noise (散粒噪声)

另一种热噪声称为 shot noise. 由灯丝发射电子到达阳极时引起的噪声. (阴极)

* 由灯丝发射的电子数 n .

* 电子发射的间隔时间极短, 相当于瞬时电流.

设 $n(\tau)$ 为单位时间内灯丝发射的电子数. 此时

$\sqrt{n(\tau)}$ 表示单位时间内灯丝发射的电子数

$\propto \sqrt{n(\tau)}$. $n(\tau)$ 在 τ 大时很快衰减到 0. 且服从

$I(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau n(\tau) G(\tau)$.

$$\begin{aligned} \text{④ } \langle \tilde{V}(w) \tilde{V}(w') \rangle &= \langle |\tilde{V}(w)|^2 \delta(w+w') \rangle \\ &= \frac{1}{4\pi} \int d\omega d\omega' \langle |\tilde{V}(\omega)|^2 \rangle \delta(w+w') e^{i\omega t+i\omega' t+s} \\ &= \frac{1}{4\pi} \int d\omega' \langle |\tilde{V}(\omega')|^2 \rangle e^{i\omega' w s} \\ \Rightarrow \langle |\tilde{V}(w)|^2 \rangle &= \frac{C}{2\pi} \cdot \delta(w) \end{aligned}$$

$$\text{即 } K(s) = \langle V(+s) V(+s) \rangle$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega K(\omega) e^{i\omega w s}$$

$$\Rightarrow K(w) = \frac{C}{2\pi} = \frac{2kT}{2\pi} = \frac{kT}{\pi}$$

$$\begin{aligned} \therefore \bar{V}^2 &= \overline{V^2(t)} = K(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} K(\omega) d\omega \\ &= 2 \int_0^{\infty} K(\omega) d\omega = \int_0^{\infty} 4\pi K(\omega) d\omega \\ (\omega = 2\pi v) &\Rightarrow S(v) = \int_0^{\infty} d\nu S(\nu) \end{aligned}$$

$$\therefore S(v) = 4kTR \quad \text{是电场的 } \frac{1}{v^2} \text{ 份量.}$$

1.6.8. $\langle n \rangle$ 为平均值, 则

$$\begin{aligned} \langle I(t) \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \langle n \rangle \hat{G}(t-\tau) d\tau \\ &= \bar{n} \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{G}(t-\tau) d\tau = \bar{n} \cdot e \end{aligned}$$

($\hat{G}(t-\tau) = \frac{dG(t-\tau)}{d\tau}$) 且, ~~积分~~ $\hat{G}(t-\tau)$ 为一个电子的电荷
积分至 t 时近似于常数. $\therefore \hat{G}(t-\tau)$ 为一个电子的电荷

$$\Delta I = I(t) - \langle I \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} [\bar{n}(\tau) - \bar{n}] \hat{G}(t-\tau) d\tau$$

$$\langle \Delta I^2 \rangle = \int d\tau d\tau' (\Delta n(\tau) \Delta n(\tau')) \hat{G}(t-\tau) \hat{G}(t-\tau')$$

由于对 Shot noise, 电子发射都是随机的

$$\therefore \langle \Delta n(\tau) \Delta n(\tau') \rangle \propto \delta(\tau-\tau')$$

(平均地, $\langle \Delta n(\tau) \Delta n(\tau') \rangle = \langle n \rangle \delta(\tau-\tau')$, $\langle n \rangle$ 为平均值而 $\delta(\tau-\tau')$ 为 τ 和 τ' 的差值)

$$\langle \Delta I^2 \rangle = \bar{n} \int_{-\infty}^{+\infty} |G(t-\tau)|^2 d\tau = \bar{n} \int_{-\infty}^{+\infty} |G(t)|^2 dt$$

Campbell 定律

谱密度:

$$G(t) = \int S(\omega) e^{i\omega t} d\omega$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |G(t)|^2 dt = 4\pi \int_{-\infty}^{+\infty} |S(\omega)|^2 d\omega$$

$$\therefore \langle (SI)^2 \rangle = 4\pi \bar{n} \int_0^{+\infty} |S(\omega)|^2 d\omega.$$

对于白噪声模型，例如散光， $S(\omega)$ 只在(经过) $\omega=0$ 处不为0，
 $\therefore \langle (SI)^2 \rangle = 4\pi \bar{n} |S(\omega)|^2 d\omega.$

$$\text{另一方面, } S(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} G(t) e^{-i\omega t} dt$$

若 $\omega t \ll 1$, $e^{-i\omega t} \approx 1$.

$$S(\omega) \approx \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} G(t) dt = \frac{Q}{2\pi}$$

$$\therefore \langle (SI)^2 \rangle = \frac{2}{\Delta\omega} \bar{n} e^2 \Delta\omega \quad (\Delta\omega = 2\pi \Delta\omega). \\ = 2 \bar{n} e^2 \quad \langle I \rangle = \bar{n} e.$$

由 $\langle I \rangle$, $\langle (SI)^2 \rangle$ 和 $\Delta\omega$ 在实验中是确定的, 可以用 \bar{n} 表示. 在射频和射线计数中, shot noise 中发射带电粒子是 quasi-particle, n 变 e^2 等同 e^2 代替.

可以将 I 表示为

(iii) 体积腔时, $P_n(x_i; t_i; t_n)$ 时利用

$$\text{无理, } P_n(x_i; t_i; t_n) = P_n(x_i; t_i; t_n).$$

$$(iv) P_1(x_i; t_i) P_{11}(x_i; t_i; x_n; t_n) = P_2(x_i; t_i; x_n; t_n).$$

$$(v) \int P_{11}(x_i; t_i; x_n; t_n) dx_n = 1.$$

由 $\int P_2(x_i; t_i) dx_1 = 1$

$$\begin{aligned} & \int \int P_1(x_i; t_i) P_{11}(x_i; t_i; x_n; t_n) dx_1 dx_n \\ &= \int \int P_2(x_i; t_i; x_n; t_n) dx_1 = \int P_2(x_n; t_n) dx_n = 1 \\ &= \int P_1(x_i; t_i) dx_1 \end{aligned}$$

$$\therefore \int P_1(x_i; t_i) \left[\int dx_n P_{11}(x_i; t_i; x_n; t_n) \right] dx_1$$

由 $\int P_2(x_i; t_i) dx_1 = 1$

$$\begin{aligned} & P_3(x_i; t_i; x_n; t_n; x_3; t_3) \\ &= P_2(x_i; t_i; x_n; t_n) P_{21}(x_i; t_i; x_n; t_n; x_3; t_3) \\ &= P_1(x_i; t_i) P_{11}(x_i; t_i; x_n; t_n) P_{11}(x_n; t_n; x_3; t_3) \end{aligned}$$

3.8.4 主方程和福克-普朗克方程

3.8.4.1 Master eq. and ~~Fokker-Planck eq.~~

主方程是分布函数(也是)一般性方程. Generally, 这是一个很复杂的方程. 这里我们只研究 Markov 过程中的方程. Markov 过程是指在一定时间间隔内只与前一个时刻的状态有关而与以前的时刻无关. 例如, 且布朗运动中的速度 $u(t)$, Johnson noise 中电流 $I(t)$. 设 $x(t)$ 为随机变量 $(u(t), I(t), \dots)$, $P_i(x_i; t_i)$ 表示 x 在 t_i 时刻取值 x_i 的概率. $P_{ij}(x_i; t_i; x_j; t_j)$ 为 x 在 t_i 时刻取值 x_i , 在 t_j 时刻取值 x_j 的概率. $P_{ijk}(x_i; t_i; x_j; t_j; x_k; t_k)$ 为 x 在 t_i 时刻取值 x_i , 在 t_j 时刻取值 x_j , 在 t_k 时刻取值 x_k 的概率. 条件概率 $P_{11}(x_i; t_i; x_n; t_n)$ 为 x 在 t_i 时刻取值 x_i 在条件下, 在 t_n 时刻取值为 x_n 的概率. $P_{111}(x_i; t_i; x_j; t_j; x_k; t_k)$ 为 x 在 t_i 时取值 x_i , 在 t_j 时取值 x_j , 在 t_k 时取值 x_k 的概率.

$$(i) \int P_i(x_i; t_i) = 1.$$

$$(ii) \int \underbrace{P_n(x_i; t_i; \dots; x_n; t_n)}_{\times \times \dots \times} dx_n = P_{n-1}(x_1; t_1; \dots; x_{n-1}; t_{n-1})$$

找讲义对分子语言理解 - 1:

$$P_i(x_i; t_i) = |\psi_i(x_i; t_i)|^2$$

$$P_2(x_i; t_i; x_n; t_n) = |\psi_2(x_i; t_i; x_n; t_n)|^2 \dots$$

条件概率: $P_{11}(x_i; t_i; x_n; t_n)$ 可以理解为 $\psi_1(x_i; t_i)$ 与 $\psi_1(x_n; t_n)$ 的乘积, 本题 $\psi_1(x_i; t_i) = \psi_1(x_i; t_i)$ 与 $\psi_1(x_n; t_n)$ 互不相关

$$P_{11}(x_i; t_i; x_n; t_n) = |\psi_1(x_i; t_i) \psi_1(x_n; t_n)|^2$$

$\psi_1(x_i; t_i)$ 是 $\psi_1(x_i; t_i)$ 的复共轭.

即 $|\psi_1(x_i; t_i)| \sim \text{概率}$.

这样, 我们就很容易理解到 (i) - (v).

~~由 $\int P_2(x_i; t_i) dx_1 = 1$~~

$$P_3(x_i; t_i; x_n; t_n; x_3; t_3)$$

$$= P_2(x_i; t_i; x_n; t_n) P_{21}(x_i; t_i; x_n; t_n; x_3; t_3)$$

$$= P_1(x_i; t_i) P_{11}(x_i; t_i; x_n; t_n) P_{11}(x_n; t_n; x_3; t_3).$$

~~由 $\int P_3(x_i; t_i; x_n; t_n; x_3; t_3) dx_2 = 1$~~

$$P_2(x_i; t_i; x_n; t_n) = \int dx_2 P_{11}(x_i; t_i; x_n; t_n) P_{11}(x_n; t_n; x_3; t_3)$$

1.5 随机事件概率 & 马尔科夫链
程, $P_{k|x}(x_{t_1}, \dots, x_{t_k} | x_{t_{k+1}}, \dots)$ 表明
 t_{k+1}, \dots, t_{k+l} 时态 $\geq t_1, \dots, t_k$ 时态 \sim 无关.

② 马尔科夫过程:

$$\begin{aligned} P_{n-1|1}(x_{t_1}, \dots, x_{t_{n-1}} | x_{t_n}) \\ = P_{Y_1}(x_{t_{n-1}} | x_{t_n}), \text{ 即 } t_n \text{ 时刻 } x_{t_{n-1}} \text{ 与 } \\ t_{n-1} \text{ 时刻有关. 即 - } \text{Markov 过程} \Leftrightarrow P_i(x, t) \\ \text{ 和 } P_{ij}(x_i, t, x_j, t) \text{ 的极限过程. 如} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_3(x_{t_1}, t_1; x_{t_2}, t_2; x_{t_3}, t_3) \\ = P_2(x_{t_1}, x_{t_2}) P_{Y_1}(x_{t_1}, x_{t_2} | x_{t_3}). \\ = P_1(x_{t_1}) P_{Y_1}(x_{t_1}, x_{t_2}) P_{Y_1}(x_{t_2}, x_{t_3}). \quad \text{即 Markov} \\ \text{过程中, 可以看成} \\ \text{独立.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_2(x_{t_1}, x_{t_2}, x_{t_3}) &= \frac{P_1(x_{t_1})}{P_1(x_{t_1})} \int dx_2 P_{Y_1}(x_{t_1}, x_{t_2}) P_{Y_1}(x_{t_2}, x_{t_3}) \\ &\stackrel{\text{Markov}}{=} P_1(x_{t_1}) \int dx_2 P_{Y_1}(x_{t_1}, x_{t_2}) P_{Y_1}(x_{t_2}, x_{t_3}) \\ &\stackrel{\text{Markov}}{=} \int dx_2 P_{Y_1}(x_{t_1}, x_{t_2}) P_{Y_1}(x_{t_2}, x_{t_3}) \end{aligned}$$

$x_1 \rightarrow$ 不发生跳跃的概率. $[1 - \int W(x_1, x) dx]$ 不是
不发生跳跃的概率. $\cancel{[1 - \int W(x_1, x) dx]}$
 $\therefore [1 - \int W(x_1, x) dx] \delta(x_1, x_2)$ 不是不发生跳跃时
概率. 跳过 x_1 的概率是 $\int W(x_1, x_2)$.
 $[1 - \int W(x_1, x) dx] \delta(x_1, x_2)$ 是不发生跳跃 x_1 时,
停留在 $x_2 = x_1$ 的概率, $\delta \tau W(x_1, x_2)$ 时, $\delta x_1 = x_2$
和 $x_1 \neq x_2$ 的概率之和.

$$\begin{aligned} P(x_1, t | x_0, t+\tau) &= [1 - \int W(x_1, x) dx] \delta(x_1, x_0) + W(x_1, x_0) \tau \\ &= \delta(x_1, x_0) - \tau \int W(x_1, x) dx \cdot \delta(x_1, x_0) + W(x_1, x_0) \tau. \\ \therefore \frac{\partial P(x_1, t)}{\partial t} &= \frac{1}{\tau} \left[\int P(x_1, t) \delta(x_1, x_0) dx_0 \right. \\ &\quad \left. - \int P(x_1, t) \delta(x_1, x_0) dx_0 \right] \\ &= \int P(x_1, t) W(x_1, x_0) - \int P(x_1, t) W(x_0, x_1) dx_0 \\ &= \int [W(x_1, x_0) P(x_1, t) - P(x_1, t) W(x_0, x_1)] dx_0. \end{aligned}$$

Master eq.

定理 23 Markov chain, 对于所有 $P_j(x, t), P_k(x, t)$

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} &= \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{P(x, t+\tau) - P(x, t)}{\tau} \\ \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} &= \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \left\{ \int P(x, t) \right. \\ &\quad \left. \Phi(x, t+\tau) - \Phi(x, t) \right\} \end{aligned}$$

由 $\Phi(x, t+\tau) = \int P(x, t) P(x+\tau | x, t+\tau) dx$

$$P(x, t+\tau) = \int P(x, t) P(x+\tau | x, t+\tau) dx$$

$$\Rightarrow \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \int P(x, t) \frac{\partial}{\partial t} P(x, t) \cancel{dx}$$

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{P(x, t+\tau) - P(x, t)}{\tau}$$

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \int P(x, t) [P(x, t+\tau | x, t+\tau) - P(x, t | x, t+\tau)]$$

$$\Rightarrow \text{对 } \tau = 0, P(x, t) = \int P(x, t) P(x+\tau | x, t) dx$$

$$\Rightarrow P(x+\tau | x, t) = S(x, t).$$

记 $W(x_1, x_2)$ 为 $\tau \rightarrow t+\tau$ time interval, x_1 取值 x_1 ,
至 x_2 在 τ 中单位时间 m 跳跃概率密度.

$\therefore \int W(x_1, x_2) dx$ 是 τ 间隔的 τ 内

主方程 $\dot{x}_i = \sum_j W_{ij} x_j - \sum_i W_{ji} x_i$
 x_i 是概率密度; x_j 是概率从 x_i 跳跃到 x_j 之后
的概率密度. 在渐近中, 既有向 x_i 跳跃 \rightarrow 动力
机制, 也有涉及 x_i 的反向机制. 是普遍的.

下面举一个例子: 对一维分子. (F. Schwabl)

$$\text{密度矩阵: } P(t) = \sum_i W_i(t) |i\rangle \langle i| \quad (3.10.4)$$

$$H = H_0 + V, \quad H_0 |i\rangle = h_i |i\rangle, \quad F_i |i\rangle$$

$F_i |i\rangle = F_i |i\rangle$ 是守恒量. V 是微扰 τ 算符.

$U(t)$ 是时间的演化算符

$$\begin{aligned} P(t+\tau) &= \sum_i W_i(t) U(t) |i\rangle \langle i| U^\dagger(t) \quad (\sum_j |j\rangle \langle j| = 1) \\ &= \sum_i \sum_j W_{ij}(t) |j\rangle \langle j| U(t) |i\rangle \langle i| U^\dagger(t) \\ &= \sum_i \sum_j W_{ij}(t) |j\rangle \langle k| U_{jk}(t) U_{kj}^\dagger(t) \end{aligned}$$

$$\therefore U_{jk}(t) = \langle j | U(t) | k \rangle$$

取随机相位 ϕ , 即忽略相对相位贡献,

$$P(t+\tau) \approx \sum_i \sum_j W_{ij}(t) |j\rangle \langle j | U_{jk}(t) U_{kj}^\dagger(t).$$

$$\equiv \sum_j W_j(t+\tau) |U_{j,i}(t)|^2$$

$$\text{即 } W_j(t+\tau) = \sum_i W_i(t) |U_{j,i}(t)|^2$$

$$\therefore W_j(t+\tau) - W_j(t) = \sum_i (W_i(t) - W_j(t)) |U_{j,i}(t)|^2$$

$(\because \sum_i |U_{j,i}(t)|^2 = 1)$ ($i=j$, $|U_{i,i}(t)|^2$ 不为零
出现互相关.)

由 $|U_{j,i}|^2$, 用微扰论, (Fermi Golden rule.)

$$|U_{j,i}|^2 = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\sin \omega_{j,i} \tau}{\omega_{j,i} \hbar} \right)^2 |\langle j | V | i \rangle|^2$$

$$\approx \tau \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_i - E_j) |\langle j | V | i \rangle|^2$$

$$W_{ij} = E_i - E_j / \hbar. \quad (\cancel{E_i - E_j / \hbar \gg 1})$$

$$(\approx (E_i - E_j) \tau \ll 1. \quad \tau \gg 1/\Delta E \quad \Delta E \text{ 很大})$$

由 $\frac{W_j(t+\tau) - W_j(t)}{\tau} \Big|_{\tau \gg 0} = \frac{dW_j(t)}{dt}$

$$\sum_i (W_i(t) - W_j(t)) \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_i - E_j) |\langle j | V | i \rangle|^2.$$

得:

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \int_{-\infty}^{+\infty} W(x, \zeta) P(x, t) d\zeta$$

$$- \int_{-\infty}^{\infty} \zeta \frac{\partial}{\partial x} [W(x, \zeta) P(x, t)] d\zeta + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \zeta^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} [W(x, \zeta) P(x, t)] d\zeta$$

$$- \int_{-\infty}^{+\infty} W(x, -\zeta) P(x, t) d\zeta$$

$$- \int_{+\infty}^{-\infty} W(x, \zeta') P(x, t) d(-\zeta')$$

$$\therefore \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} [\lambda_1(x) P(x, t)] = \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (\lambda_2(x) P(x, t))$$

$$(\lambda_n(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \zeta^n W(x, \zeta) d\zeta. \quad n \text{ 很大.})$$

Fokker-Planck eq.

如果 $\lambda_1(x) = 0$, $\lambda_2(x) = \text{const.}$ F-P 方程

相等于 ~~Brownian motion~~ Brownian motion in ~~无限空间~~ 空间.

这里 ζ 表示对 E_i 和 F_i 求和.

$$\sum_{E_i} \rightarrow \int dE_i \delta(n(E_i)). \quad n(E_i) = D \Omega E$$

由 $\cancel{\frac{dW_{E_i, F_i}(t)}{dt}} = \sum_{F_i} \left(W_{E_j, F_i} - W_{E_j, F_j} \right)$

$$\left(\frac{2\pi}{\hbar} n(E_i) |\langle F_j, F_j | V | E_j, F_i \rangle|^2 \right)$$

~~P~~ ~~E_j, F_j~~ " $P_{E_j}(F_j, F_i)$.

§8.12 Fokker-Planck eq.

易于例子是 x 可以连续取值, $W(x', x)$ 是随 $|x' - x|$ 很快衰减的函数. $\cancel{x = x'' - x'}$ 是小数, $W(x', x) = \cancel{W(x'' - x, x')}$

$$= W\left(\frac{x+x'}{2}, x'' - x'\right) \approx W(x', -x').$$

于是 $\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \int [W(x', x) P(x', t) - W(x, x') P(x, t)] dx'$

$$= \int [W(x-3, 3) P(x-3, t) - W(x, 3) P(x, t)] dx$$

展开 $W(x-3, 3) P(x-3, t) = W(x, 3) P(x, t) - 3 \frac{\partial}{\partial x} [W(x, 3) P(x, t)]$

$$+ \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} [W(x, 3) P(x, t)] + \dots$$

1

第九章 统计物理中计算方法简介

- Numerical Simulation in Statistical Physics, Pascal Viot

<http://www.iptmc-lusseu.fr/user/viot/COURS/simulation.pdf>

- 分子模拟 陈正隆
- 统计物理中的蒙特卡罗模拟方法, Binder等
- 以密度泛函为代表的第一性原理计算是计算物理课的主要内容, 这里不讲
- AI正在深刻地影响计算物理, 但由于我学识的原因, 本课程不讲
- 量子计算: 经典-量子计算混合算法, 我们不讲

Outline

- 本章引言
- 分子动力学简介
- 经典 Monte Carlo 方法
- 量子 Monte Carlo 方法

引言

- 计算机技术的进步各位可能比我了解更多。这使得计算物理已经成为连接理论物理和实验物理的**桥梁或独立检验的第三方**
- 计算物理方法可以作为一个**独立研究工具**。例如，很多重要的物理模型是没有解析严格解或可控近似解的。数值模拟可以提供对模型物理性质定量或定性的了解，例如，**密度矩阵重整化群**计算可以非常精确地计算一些凝聚态一维强关联电子系统的基态；**精确对角化**计算可以得到较小的有限体系精确性质；**变分 Monte Carlo**方法可以在系统中各种可能的基态变分波函数形式已知的情况下比解析方法更好地确定相图。**Quantum Monte Carlo**可以用于玻色多体系统和无符号问题的费米多体系统的无偏向性的定量计算。

引言

- 一些直观物理认为不可能的物理现象经常是通过数值模拟首先实现，然后在理论上或实验上验证的。一个著名例子是仅有强的短程排斥作用而无任何吸引的球状粒子是否可以形成晶体？最早计算模拟得到Yes被普遍怀疑，现在已经是一个常识。
- 在高能物理中，计算物理从方法发展成一个独立的物理研究领域。格点规范理论是了解非微扰强相互作用物理的唯一理论方法。主要模拟手段是量子Monte Carlo方法。由于4维空间的计算量非常大，需要超级计算机和为格点规范计算特别设计的计算机。

引言

- 在量子化学、材料物理和凝聚态物理中，我们要了解组成物质的大量原子、分子及其电子的性质。
- 在凝聚态材料设计和固态量子化学中，基于量子力学的从头计算(***ab initio***)和第一性原理计算，包括能带论中以Hartree-Fock自洽场计算为基础的 $ab\ initio$ 从头计算，和密度泛函理论(**DFT**)计算可以计算电子性质。已经有很多商用软件，例如 VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)。考虑弱的关联效应，发展了一些改进的平均场方法：**DMF+U**，动力学平均场(**DMFT**)，等
- 在凝聚态物理中，计算物理方法已经成为预言新电子态的重要手段，例如，量子自旋霍尔效应，三维拓扑绝缘体，量子反常霍尔效应，Weyl半金属，三分量费米子等都是第一性原理计算先预言精准或相关的材料，再由实验证实的
- **AI**加持的计算方法正在改变整个计算物理

引言

- 由于符号问题，一些重要的二维强关联电子模型，如 Hubbard 模型，和有阻错的自旋模型是不能用 Quantum Monte Carlo 去计算的。DMRG 对二维体系不适用。人们正在发展 DMRG 方法的推广：张量网络算法。
- 分子动力学方法**是用计算模拟的方法解相互作用牛顿粒子（经典力学）的运动方程，确定原子或分子的轨迹。用于计算化学物理、材料科学和模拟生物分子，特别是气体和非晶固体（生物分子、聚合物、金属和非金属。对晶体，晶格动力学方法和声子可以较好描述之）
- 与分子动力学模拟类似地一种方法是**布朗动力学模拟**，适用于大分子溶液体系
- 用经典力学 Hamilton 描述代替牛顿方程，用保辛结构的**辛算法**研究分子动力学最近得到了极大的发展。辛算法在整体性、结构性、精确性和长期跟踪稳定性方面都超过了传统的方法。（冯康）

引言

- 原则上，以上提到的计算模拟方法都涉及大量粒子体系，属于统计物理相关领域。
- ✓ 在讲重整化群时，已经提了 DMRG 计算的基本原理，但实际操作、编程技术难度较高。
- ✓ 第一性原理计算是计算凝聚态物理课的内容
- ✓ 现行**狭义的统计物理计算方法**主要包括分子动力学方法和蒙特卡罗方法。前者用于分子体系，后者则可以广泛地应用于各种物理体系，特别是凝聚态相互作用多电子系统。我们下面将对它们做简介。

分子动力学简介

- 历史上把 Monte Carlo (MC) 模拟用到统计物理问题要早于分子动力学 (MD) 方法。采用先讲 MD 完全是因为我个人的原因：MD 我以前几乎没有接触过，而 MC 方面多少接触。所以，MD 放在前面讲，只作一些简介，MC 则讲得稍微多点。
- MD 的基本假设：原子的 Schrodinger equation

$$H\psi(R, r) = E\psi(R, r)$$

分子动力学简介

- Born-Oppenheimer 近似，即绝热近似：电子运动如此之快，以致它们感受不到原子核在动。它们只感受到原子核的势场，电子的 Schrodinger 方程是
- $$(H_e + V_{NN})\psi_e(R, r) = E_e \psi_e(R, r) \quad (1)$$
- V_{NN} 是 effective potential。把 R 看作慢变参数，把 V_{NN} 看作外力场，作经验拟合，这构成量子化学中分子力学的基础。固体物理中电子结构也是由此方程出发做计算的（多体，周期势，相互作用，等等）

分子动力学简介

- 原子核的Schrodinger方程是

$$(T_\alpha + E_e)\psi_N(R) = E_N\psi_N(R) \quad (2)$$

- 用经典的牛顿方程代替(2)，势能 E_e 用力场拟合，就构成了分子动力学的基础。
- 历史上最早用计算机解多体问题是“曼哈顿计划”的需要。Monte Carlo方法首先被使用（下面会讲）。但Monte Carlo方法只能计算统计平均值，无法得到体系的动力学性质。

分子动力学简介

- MD计算，典型地，有 10^4 个粒子。这样，在一条线上平均有 $10000^{1/3} = 21 \sim 22$ 。
- 这意味着若要得到热力学性质，应该取周期边条件。（边界效应）。
- 远离临界点的气体的关联长度远小于21个粒子的间距。但在相变区域，关联长度会很长。MD不太适合于研究相变

分子动力学简介

- 我们设质量为m的分子间的van der Waals力由Lennard-Jones potential给出

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$

- σ 是分子直径， ϵ 是微观能量scale，则系统的特征时间为

$$\tau = \sigma \sqrt{\frac{m}{\epsilon}}$$

分子动力学简介

- 对分子气体 $\tau \sim 10^{-14}$ sec，例如，氩气
 $\sigma = 3\text{\AA}$, $m = 6.63 \cdot 10^{-23} \text{kg}$ and $\epsilon = 1.64 \cdot 10^{-20} \text{J}$,
 $\tau = 2.8 \cdot 10^{-14} \text{s}$
- 解牛顿运动方程，对微分方程的积分step应比 τ 小得多，如 $\Delta t = 10^{-15} \text{sec}$.
- 在一次simulation run中，总的时间steps为 $10^4 \sim 10^7$. 所以，对一个原子，duration是 10^{-8} .
- 多数原子系统的弛豫时间要远小于 10^{-8} 。所以，MD是对于研究其动力学和热力学性质是很好的工具。
- 但对某些glass体系的glass transition，弛豫时间 10^{-3}sec . 这时，就要coarse-grain一些微观自由度

分子动力学简介

- 分子间的作用力或分子的总势能包括
范德瓦尔斯非键结合能+键伸缩势能+键角弯曲势能+双面角扭曲势能+离平面振动势能+库伦静电能
- MD的一个重要步骤是根据分子结构决定有效力场。Typical Example: 除van der Waals 力(Lennard-Jones potential)外，其他的力都很小。
- 确定一个正确的计算方法。

分子动力学简介

- 选择Verlet algorithm : 数值解，第一步是连续变量的离散化。一个crucial的要求是，对一个孤立系统，在simulation中，总能量要保持守恒。（这是一个微正则系综）The Verlet's algorithm one of first methods and remains one most used nowadays. 但在能量守恒上有点问题。

分子动力学简介

- Equations of motion

$$\frac{d^2\mathbf{r}_i}{dt^2} = - \sum_{j \neq i} \nabla_{\mathbf{r}_i} u(\mathbf{r}_{ij}).$$

- Periodic boundary condition in order to simulate an infinite system
- 对一个给定的粒子，用truncated potential with in distance r_c

$$u^{trunc}(r) = \begin{cases} u(r) - u(r_c) & r < r_c \\ 0 & r \geq r_c. \end{cases}$$

分子动力学简介

- 考虑N个全同粒子， $\mathbf{r}=(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ 是 $3N$ vector， \mathbf{r}_i 是第*i*个粒子位置。
- Formally, 系统演化方程是

$$m \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{f}(\mathbf{r}(t)).$$

- 精确到 $O(\Delta t^4)$,

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{f}(\mathbf{r}(t))}{2m}(\Delta t)^2 + \frac{d^3\mathbf{r}}{dt^3}(\Delta t)^3 + \mathcal{O}((\Delta t)^4)$$

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) + \mathbf{r}(t - \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) + \frac{\mathbf{f}(\mathbf{r}(t))}{m}(\Delta t)^2 + \mathcal{O}((\Delta t)^4).$$

分子动力学简介

- 离散化后，速度定义是

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}((\Delta t)^2)$$

- Verlet algorithm的计算精度是

$$\Delta t^4 N_t$$

N_t 是总的积分steps. 总的simulation时间为 $\Delta t N_t$ 。

分子动力学简介

- Verlet algorithm是时间反演不变的。这是微观理论的要求，但round-off errors也会积累。
- 对一个Hamilton系统，相空间的体积是不变的。Numerical simulation也必须如此，否则能量就不守恒。Verlet algorithm满足能量守恒吗？

分子动力学简介

- 要计算能量，我们首先来看速度，根据速度定义，我们有

$$\begin{aligned}\mathbf{v}(t + \Delta t/2) &= \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t)}{\Delta t}, \\ \mathbf{v}(t - \Delta t/2) &= \frac{\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{\Delta t},\end{aligned}$$

- 为什么是 $\Delta t/2$?

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t + \Delta t/2)\Delta t$$

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t - \Delta t/2)\Delta t.$$

分子动力学简介

- 用 $\mathbf{r}(t + \Delta t) + \mathbf{r}(t - \Delta t)$ 有

$$\mathbf{v}(t + \Delta t/2) = \mathbf{v}(t - \Delta t/2) + \frac{\mathbf{f}(t)}{m}\Delta t + \mathcal{O}((\Delta t)^3).$$

- 所以，velocities are calculated on half-integer time intervals, and positions are obtained on integer time intervals

分子动力学简介

- 但这会造成问题：在计算热力学量时，平均势能是按 Δt 整数计算的，而动能是按 Δt 半整数计算的。这造成能量不守恒。
- 需要更严格的算法
- 辛算法：可以保相空间体积，从而总能量守恒。（数学理论上，冯康的贡献）

分子动力学简介

- 任何 $A = A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$,

$$A(\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)) = \exp(i\mathcal{L}t)A(\mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0)).$$

- 只是一个形式解，explicit 解一般是写不出来的
- 定义 $\mathcal{L} = \mathcal{L}_r + \mathcal{L}_p$

$$i\mathcal{L}_r = \sum_i \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \quad i\mathcal{L}_p = \sum_i \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i}$$

分子动力学简介

- 辛算法的出发点是刘维定理（§ 3.2）
- 设 $f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t)$ 是 N 粒子几率分布函数，刘维定理
$$\frac{\partial f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t)}{\partial t} = -i\mathcal{L}f^{(N)}$$
- $\mathcal{L} = i\{H_N, \cdot\} = \sum_{i=1}^N \left(\left(\frac{\partial \mathcal{H}_N}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} - \left(\frac{\partial \mathcal{H}_N}{\partial \mathbf{p}_i} \right) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \right)$
- 形式解

$$f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) = \exp(-i\mathcal{L}t)f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, 0).$$

分子动力学简介

- 设 $i\mathcal{L}_p = \sum_i \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} = 0$
- A 的时间演化为
$$A(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t)) = \exp(i\mathcal{L}_r^0 t)A(\mathbf{r}(0), \mathbf{p}(0))$$

$$i\mathcal{L}_r^0 = \sum_i \frac{d\mathbf{r}_i}{dt}(0) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i}$$

- 作指数展开

$$\begin{aligned} A(\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)) &= A(\mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0)) + i\mathcal{L}_r^0 A(\mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0)) + \frac{(i\mathcal{L}_r^0)^2}{2!} A(\mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0)) + \dots \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_i \frac{\left(\frac{d\mathbf{r}_i}{dt}(0)t \right)^n}{n!} \left(\frac{\partial^n}{\partial \mathbf{r}_i^n} \right) A(\mathbf{r}(0), \mathbf{p}(0)) \end{aligned}$$

分子动力学简介

- 这相当于空间平移

$$A(\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)) = A\left(\left(\mathbf{r}_i + \frac{d\mathbf{r}_i}{dt}(0)t\right)^N, \mathbf{p}^N(0)\right)$$

- 这正是无相互的自由粒子
- 如果 $\mathcal{L}_r^0 = 0$ 则得到动量空间的“平移”

分子动力学简介

- 取

$$\Delta t = t/P, \quad \frac{B}{P} = \frac{i\mathcal{L}_p t}{P}, \quad \frac{C}{P} = \frac{i\mathcal{L}_r t}{P}$$

- 用于刘维方程的解，对每一步

$$e^{i\mathcal{L}_p \Delta t/2} e^{i\mathcal{L}_r \Delta t} e^{i\mathcal{L}_p \Delta t/2}$$

- Again，我们看到坐标是1步，动量是半步
- 由于 \mathcal{L}_r 和 \mathcal{L}_p 是厄米的，相应的指数算子是幺正的。由此可以得到保相空间体积的算法，即辛算法

分子动力学简介

- 为了做数值模拟，我们也要离散化刘维方程
- Trotter identity ($\exp(\mathcal{L}t) \neq \exp(\mathcal{L}_r t) \exp(\mathcal{L}_p t)$)

$$\exp(B + C) = \lim_{P \rightarrow \infty} \left(\exp\left(\frac{B}{2P}\right) \exp\left(\frac{C}{P}\right) \exp\left(\frac{B}{2P}\right) \right)^P.$$

- For a finite P

$$\exp(B + C) = \left(\exp\left(\frac{B}{2P}\right) \exp\left(\frac{C}{P}\right) \exp\left(\frac{B}{2P}\right) \right)^P \exp\left(\mathcal{O}\left(\frac{1}{P^2}\right)\right)$$

分子动力学简介

- By definition, 指数算子的作用

$$e^{i\mathcal{L}_p \Delta t/2} A(\mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0)) = \\ A\left(\mathbf{r}^N(0), \left(\mathbf{p}(0) + \frac{\Delta t}{2} \frac{d\mathbf{p}(0)}{dt}\right)^N\right)$$

$$e^{i\mathcal{L}_r \Delta t} A\left(\mathbf{r}^N(0), \left(\mathbf{p}(0) + \frac{\Delta t}{2} \frac{d\mathbf{p}(0)}{dt}\right)^N\right) = \\ A\left(\left(\mathbf{r}(0) + \Delta t \frac{d\mathbf{r}(\frac{\Delta t}{2})}{dt}\right)^N, \left(\mathbf{p}(0) + \frac{\Delta t}{2} \frac{d\mathbf{p}(0)}{dt}\right)^N\right)$$

分子动力学简介

- $e^{i\mathcal{L}_p\Delta t/2} e^{i\mathcal{L}_r\Delta t} e^{i\mathcal{L}_p\Delta t/2}$. 作用后 $\mathbf{A}(\mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0))$ 变为

$$A \left(\left(\mathbf{r}(0) + \Delta t \frac{d\mathbf{r}(\frac{\Delta t}{2})}{dt} \right)^N, \left(\mathbf{p}(0) + \frac{\Delta t}{2} \frac{d\mathbf{p}(0)}{dt} + \frac{\Delta t}{2} \frac{d\mathbf{p}(\Delta t)}{dt} \right)^N \right)$$

- Summary:

这recovers
Verlet算法
的结果

$$\begin{aligned}\mathbf{p}(\Delta t) &= \mathbf{p}(0) + \frac{\Delta t}{2} (\mathbf{f}(\mathbf{r}(0)) + \mathbf{f}(\mathbf{r}(\Delta t))) \\ \mathbf{r}(\Delta t) &= \mathbf{r}(0) + \Delta t \frac{d\mathbf{r}(\Delta t/2)}{dt}\end{aligned}$$

分子动力学简介

- 但刘维定理得到的结果是通过幺正变换得到的，所以，变换的Jacobi 行列式为1. 这样，这些变换是保相空间体积的，所以，能量是守恒的。这个算法称为symplectic algorithm.
- Symplectic form: $\omega = \sum_i d\mathbf{p}_i \wedge d\mathbf{q}_i$ 在幺正变换下不变。

分子动力学简介

- 其他算法: Andersen algorithm; Nose-Hoover algorithm
- 布朗动力学: 对两种分子的混合体，如果分子体积相差很大，大分子的运动可以看作是布朗运动。例如，生物分子的水溶液；稀释纳米颗粒（铁电液体等）
- 离散化朗之万方程。
- 用解随机微分方程的Euler algorithm

蒙特卡罗方法: 概说

- 计算配分函数是统计物理的出发点

$$Z = \sum_i \exp(-\beta U(i))$$

- 求和指数i run all over all configurations. 对一个线度为10, a lattice gas with two degrees of freedom per site has the configuration number $2^{100} \sim 10^{30}$. 对一个连续模型，离散化后，选10点for每一个坐标点in 3-D, 对100个particles, 这样一共有 10^{300} 个点数。
- 做精确计算是不可能的。用Monte Carlo方法可以 evaluates这个“高维积分”。

蒙特卡罗方法：概说

- Monte Carlo方法就是随机地从configuration space取出有限的点，在给定的精度内，估算要做的积分。
- 取样的方法会很大程度上决定计算的有效性和精度。

34

蒙特卡罗方法： Uniform and weighted sampling

- 一维积分 $I = \int_a^b dx f(x).$
- 重写 $I = (b - a) \langle f(x) \rangle$
- 随机地，均匀地在[a,b]中取N_r个点，积分可用以下公式估计

$$I_{N_r} = \frac{(b - a)}{N_r} \sum_{i=1}^{N_r} f(x_i).$$

35

蒙特卡罗方法：均匀或权重取样

- 这个方法的收敛性可以通过方差估算

$$\sigma^2 = \frac{1}{N_r} \langle f(x)^2 \rangle - \langle f(x) \rangle^2.$$

- 收敛度1/N_r是很慢的，但对uniform取样，似乎没有好的改进办法。

- 重写积分

$$I = \int_a^b dx \frac{f(x)}{w(x)} w(x).$$

w(x)dx意味着取样有权重

36

蒙特卡罗方法：均匀或权重取样

- 设w(x)>0, defining du=w(x)dx with u(a)=a, u(b)=b, 则
- Randomly $I = \int_a^b du \frac{f(x(u))}{w(x(u))},$
- 方差是 $I \simeq \frac{(b - a)}{N_r} \sum_{i=1}^{N_r} \frac{f(x(u_i))}{w(x(u_i))}$

$$\sigma^2 = \frac{1}{N_r} \left(\left\langle \left(\frac{f(x(u))}{w(x(u))} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{f(x(u))}{w(x(u))} \right\rangle^2 \right)$$

37

蒙特卡罗方法：对平衡体系的马尔可夫链取样

- 统计物理中，我们要计算

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i A_i \exp(-\beta U_i)}{Z} = \sum_i A_i p_i$$

$$p_i = \frac{\exp(-\beta U_i)}{Z} \quad p_i \text{ is strictly positive and } \sum_i p_i = 1$$

- 如果由 p_i 这个权重产生 N_r 个 configurations,

$$\langle A \rangle \simeq \frac{1}{N_r} \sum_i^{N_r} A_i$$

- 这样，热平均变成了算术平均。

38

蒙特卡罗方法：对平衡体系的马尔可夫链取样

- Metropolis 等发展了所谓的重要性取样。他们引入一个 stochastic Markovian process between 相继的 configurations, 可以收敛到平衡的 distribution p_{eq} .
- 记 $p(i,t)$ 是 t 时刻有 i configuration 的几率。正如我们上一章讲的， $p(i,t)$ 满足 Master eq.

$$p(i, t + dt) = p(i, t) + \sum_j (W(j \rightarrow i) P(j, t) - W(i \rightarrow j) p(i, t)) dt$$

$W(i \rightarrow j) dt$ 是条件几率或转移几率。

39

蒙特卡罗方法：对平衡体系的马尔可夫链取样

- At time $t = 0$, the system is in an initial configuration i_0 : The initial probability distribution is $p(i) = \delta_{i_0, i}$, which means that we are far from the equilibrium distribution.
 - 在平衡态， $p(i,t)$ 与时间无关，Master eq 变成
- $$\sum_j W(j \rightarrow i) p_{eq}(j) = p_{eq}(i) \sum_j W(i \rightarrow j)$$
- 一个简单的解是（细致平衡条件）

$$W(j \rightarrow i) p_{eq}(j) = W(i \rightarrow j) p_{eq}(i)$$

40

蒙特卡罗方法：对平衡体系的马尔可夫链取样

- 等价地

$$\frac{W(i \rightarrow j)}{W(j \rightarrow i)} = \frac{p_{eq}(j)}{p_{eq}(i)} = \exp(-\beta(U(j) - U(i))).$$

$W(i \rightarrow j)$ 与 partition function 无关，而只与 Boltzmann 因子有关。

41

蒙特卡罗方法: Metropolis algorithm

- 要求满足detailed balance的转移矩阵, 注意到Monte Carlo的动力学是两步的序列:

(1) 从一个configuration i 出发, 根据某一个事先给定的几率 $\alpha(i \rightarrow j)$ 随机地得到一个新的configuration j.

(2) This new configuration is accepted with a probability $\Pi(i \rightarrow j)$.

- Thus

$$W(i \rightarrow j) = \alpha(i \rightarrow j)\Pi(i \rightarrow j).$$

42

蒙特卡罗方法: Metropolis algorithm

- Originally, Metropolis et al 等选择

$$\alpha(i \rightarrow j) = \alpha(j \rightarrow i)$$

- Then

$$\frac{\Pi(i \rightarrow j)}{\Pi(j \rightarrow i)} = \exp(-\beta(U(j) - U(i)))$$

- 一个特解是

$$\Pi(i \rightarrow j) = \begin{cases} \exp(-\beta(U(j) - U(i))) & \text{if } U(j) > U(i) \\ 1 & \text{if } U(j) \leq U(i) \end{cases}$$

- 重要性抽样: 从i构型到j构型发生的概率由上式给出。第二行表示绝对变, 而第一行由能量差给出一个变构型的几率(实际执行中, 变与不变由这个几率与一个随机数比较确定)。

43

蒙特卡罗方法: Metropolis algorithm

- 初始构型总是远离平衡的, 所以, MC总是分两步, (1) 预热, 让初始构型弛豫到平衡, 也就是说, 预热阶段得到构型不记录。(2) 到平衡附近, 再记录每一个构型, 用于计算热力学量。

$$\langle A \rangle \simeq \frac{1}{N_r} \sum_i^{N_r} A_i$$

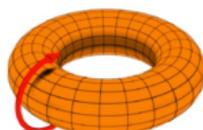
44

蒙特卡罗方法: Ising model

- Two-dimensional Ising model with $S_i = \pm 1$

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - H \sum_{i=1}^N S_i$$

- Periodic boundary condition: two-dimensional lattice torus



45

蒙特卡罗方法: Ising model

- Metropolis algorithm: initial 构型 (1) the ground state 。 (2) 有限温度, 对每个site, 赋予一个随机数 $r(i)$. $0 < r(i) < 0.5$, spin=+1, $0.5 < r(i) < 1$, spin=-1

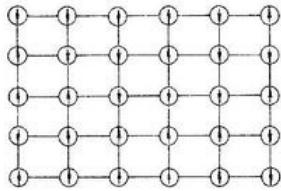
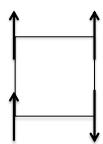


图 1 二维伊辛点阵模型



46

蒙特卡罗方法: Ising model

- Metropolis algorithm: 更新构型。如果构型与前一个差别太大, 很有可能由于几率太小“跑不出去”。所以, 通常是随机地选一个格点, 翻转其spin.
- 计算新构型的能量
- 若 $U_{\text{new}} < U_{\text{old}}$, 接受这个新构型
- 若 $U_{\text{new}} > U_{\text{old}}$, 产生一个随机数 r (在0和1之间), 若 $r < \exp[-\beta(U_{\text{new}} - U_{\text{old}})]$, 接受新构型, 反之, 拒绝接受, 留在旧构型。
- 继续, 迭代。
- 在足够多个平衡态构型 (除去“预热”构型) 后, 用这些构型计算热力学量
- 通常, Metropolis algorithm MC 在远离相变点是有效的。

$$\langle A \rangle \simeq \frac{1}{N_r} \sum_i^{N_r} A_i$$

47

蒙特卡罗方法: Ising model

- 我这里非常粗糙地讲了Metropolis algorithm for Ising model. 实际计算中为了提高效率、缩短时间、减小误差、提高精度, 由很多技术。我不去细讲。大家可以参考有关参考文献。

48

49

相变和蒙特卡罗模拟

- Monte Carlo模拟在临界点附近可以计算各种临界指数
- Review: For 2-D Ising model, near the critical point $t = (T - T_c)/T_c$, 磁化强度

$$m(t, h) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle S_i \rangle$$

$$m(t, h=0) = \begin{cases} 0 & t > 0 \\ A|t|^\beta & t < 0 \end{cases}$$

$$m(t=0, h) = \begin{cases} -B|h|^{1/\delta} & h < 0 \\ B|h|^{1/\delta} & h > 0 \end{cases}$$

相变和蒙特卡罗模拟

- 比热

$$c_v(t, h=0) \begin{cases} C|t|^{-\alpha} & t < 0 \\ C'|t|^{-\alpha'} & t > 0 \end{cases}$$

- 磁化率

$$\chi_T(h=0) \sim |t|^{-\gamma},$$

- 关联函数

关联长度

$$g(r) \sim \frac{\exp(-r/\xi)}{r^{d-2+\eta}}, \quad \xi \sim |t|^{-\nu},$$

50

相变和蒙特卡罗模拟

- 四个约束: 6个临界指数只有2个独立

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2.$$

$$\beta\delta = \beta + \gamma.$$

$$2 - \alpha = d\nu,$$

$$\gamma = (2 - \eta)\nu.$$

51

相变和蒙特卡罗模拟

- 有限尺寸标度理论: 重整化群理论表明, 在临界点附近, 有限线度L系统的热力学量与t和h的关系是与线度L/t的系统的热力学量 for $t \ell^{\gamma_t}$ 和 $h \ell^{\gamma_h}$ 的关系一样的。

- 在相变点附近

$$f_s(t, h, \dots, L^{-1}) = l^{-d} f_s(t l^{\gamma_t}, h l^{\gamma_h}, \dots, (l/L)^{-1})$$

- 对零场($h=0$)比热

$$c_v(t, L^{-1}) = |t|^{-\alpha} F_c^\pm(|t|^{-\nu}/L)$$

52

相变和蒙特卡罗模拟

- 由于是finite size, t趋于0时, 无发散, 要求 $F_c^\pm(|t|^{-\nu}/L) = (|t|^{-\nu}/L)^{-\kappa} D^\pm(L t^\nu)$ with $D^\pm(0)$ finite $\kappa = \alpha/\nu$

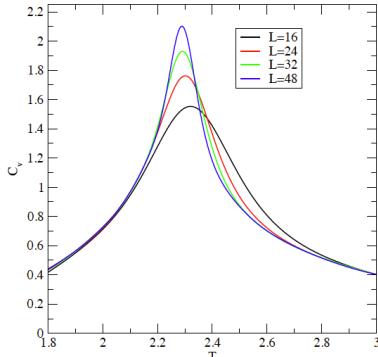
- 所以

$$c_v(t, L^{-1}) = L^{\alpha/\nu} D(L|t|^\nu).$$

53

相变和蒙特卡罗模拟

- Monte Carlo simulation for finite systems



54

相变和蒙特卡罗模拟

- 在 $T_c(L)$,

$$T_c(L) - T_c \sim L^{-1/\nu}$$

- 此时比热最大

$$C_v(T_c(L), L^{-1}) \sim L^{\alpha/\nu}$$

55

相变和蒙特卡罗模拟

- The absolute value of magnetization, the isothermal susceptibility, the second susceptibility, Binder's parameter are defined by

$$\langle |m| \rangle = \frac{1}{N} \langle \left| \sum_{i=1}^N S_i \right| \rangle$$

$$k_B T \chi = N(\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2).$$

$$k_B T \chi' = N(\langle m^2 \rangle - \langle |m| \rangle^2)$$

$$U = 1 - \frac{\langle m^4 \rangle}{3\langle m^2 \rangle^2}$$

56

相变和蒙特卡罗模拟

- The scaling laws are

$$\begin{aligned} \langle |m(t, 0, L^{-1})| \rangle &= L^{-\beta/\nu} F_m^\pm(tL^{1/\nu}) \\ k_B T \chi(t, 0, L^{-1}) &= L^{\gamma/\nu} F_\chi^\pm(tL^{1/\nu}) \\ k_B T \chi'(t, 0, L^{-1}) &= L^{\gamma/\nu} F_{\chi'}^\pm(tL^{1/\nu}) \\ U(t, 0, L^{-1}) &= F_U^\pm(tL^{1/\nu}) \end{aligned}$$

57

相变和蒙特卡罗模拟

- 这样，我们可以确定critical temperature和所有critical exponents.
- MC模拟与有效尺寸效应不但可以计算普适量，例如，临界指数，还能计算非universal量，例如，临界温度
- 临界慢化：上面我们假设MC在临界点可用。但Metropolis algorithm在临界点还是一个好的算法吗？

58

相变和蒙特卡罗模拟

- 在临界点附近，很大标度的涨落存在，弛豫时间 τ 变长。由于关联长度是唯一的scale，有一个新的临界指数出现

$$\tau \sim (\xi(t))^z$$

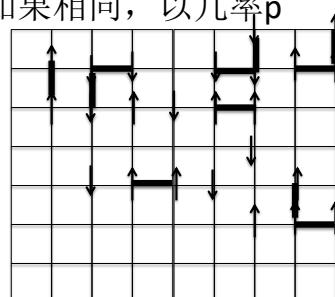
- z 称为动力学临界指数，typically, $z=2\sim 5$ 。
 $\xi \sim |t|^{-\nu} \sim |t|^{-\nu z}$
- For finite system, $\tau \sim L^z$; 随 L 变大，算法失效。这称为临界慢化

59

60

相变和蒙特卡罗模拟

- 改进办法：Cluster algorithm(Wang-Landau algorithm)把spins bond起来：如果最邻近自旋相反，不bond。如果相同，以几率 p bond,几率 $(1-p)$ 不bond. (对反铁磁，相反)。



相变和蒙特卡罗模拟

- 变化构型时随机地翻转一个 bonded cluster. Swendsen and Wang发现可以克服临界慢化。
- 可以进一步改进，例如，小的cluster没贡献，用Wolff算法。
- Monte Carlo method with multiple Markov chains

61

变分蒙特卡罗

参考书: Morten Hjorth-Jensen, Computational Physics
<http://vdisk.weibo.com/s/DdqkzLldy1Rb>

62

变分蒙特卡罗

- 量子力学问题。猜一个带参数的波函数, (如 α) , 能量期待值:

$$\langle \hat{\mathbf{H}} \rangle = \frac{\int d\mathbf{R} \Psi^*(\mathbf{R}) H(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{R})}{\int d\mathbf{R} \Psi^*(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{R})} = \int P(\mathbf{R}; \alpha) \hat{\mathbf{E}}_L(\mathbf{R}; \alpha) d\mathbf{R}.$$

$$P(\mathbf{R}; \alpha) = \frac{|\psi_T(\mathbf{R}; \alpha)|^2}{\int |\psi_T(\mathbf{R}; \alpha)|^2 d\mathbf{R}}.$$

$$\hat{\mathbf{E}}_L(\mathbf{R}; \alpha) = \frac{1}{\psi_T(\mathbf{R}; \alpha)} \hat{\mathbf{H}} \psi_T(\mathbf{R}; \alpha)$$

63

变分蒙特卡罗

- 我们用MC来计算积分: 用 $P(\mathbf{R}, \alpha)$ 作为抽样的几率, 得到configurations

$$\langle \hat{\mathbf{E}}_L \rangle = \int P(\mathbf{R}) \hat{\mathbf{E}}_L(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N E_L(x_i),$$

$$\langle \hat{\mathbf{E}}_L^2 \rangle = \int P(\mathbf{R}) \hat{\mathbf{E}}_L^2(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N E_L^2(x_i).$$

- 对不同的 α , 计算积分, 找能量的minimum, 就是变分过程。

64

变分蒙特卡罗

- 一维谐振子 (自然单位) 精确基态

$$H = -\frac{d^2}{dx^2} + x^2, \quad \Psi_0(x) = \frac{1}{\pi^{1/4}} e^{-x^2/2} \quad E_0 = 1$$

- 猜变分波函数是

$$\Psi_T(x) = \frac{\sqrt{\alpha}}{\pi^{1/4}} e^{-x^2 \alpha^2/2}$$

$$E_L(x) = \alpha^2 + x^2(1 - \alpha^4)$$

65

变分蒙特卡罗

- 变分能量

$$\langle E_L \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2/\alpha^2} \alpha^2 + x^2(1-\alpha^4)}{\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2/\alpha^2}}.$$

- 因为积分可以解析算出

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2/\alpha^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^2}}, \quad \langle E_L \rangle = \frac{\alpha^2}{2} + \frac{1}{2\alpha^2}. \quad \sigma^2 = \frac{(\alpha^4 - 1)^2}{2\alpha^4}.$$

- Exactly, $\alpha=1$ 是minimal, 与精确解一致。

66

变分蒙特卡罗

- 我们也可用MC来计算积分：用 $P(\mathbf{R}, \alpha)$ 作为抽样的几率，得到configurations

$$\langle \hat{E}_L \rangle = \int P(\mathbf{R}) \hat{E}_L(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N E_L(x_i),$$

$$\langle \hat{E}_L^2 \rangle = \int P(\mathbf{R}) \hat{E}_L^2(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N E_L^2(x_i).$$

- 对不同的 α , 计算积分，找能量的minimum, 就是变分过程。

67

变分蒙特卡罗

- 氢原子—电子和质子，2粒子系统。六维。
在质心坐标系，三维：

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r}$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_p$$

$$m = m_e m_p / (m_e - m_p)$$

68

变分蒙特卡罗

- 想求基态：角动量守恒和基态波函数球对称，在球坐标

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right] - \frac{e^2}{r}$$

- 问题是精确可解的：

$$E_0 = -\frac{e^2}{2a_0}, \quad \psi_0(r) \sim e^{-r/a_0} \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$$

69

变分蒙特卡罗

- 变分计算: trial ground state wave function

$$\psi_{T,\alpha}(r) = e^{-\alpha r}$$

- Local energy: (自然单位)

$$E_L(r) = \frac{1}{\psi_{T,\alpha}} H \psi_{T,\alpha}(r) = -\frac{1}{2} \left[\alpha^2 - \frac{2\alpha}{r} \right] - \frac{1}{r}$$

- 与谐振子一样, 可以用MC计算 E_L 的期待值, 得到 $\alpha=1$ 的极小值。解析地作积分, 求极值, 也可得同样的结果。
- 也可以根据角动量守恒用VMC求激发态。

70

变分蒙特卡罗

- 氦原子, M_N 是 m_e 的7300多倍, 所以, 可以认为是不动的, 电子的哈密顿是 (自然单位)

$$H = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

71

变分蒙特卡罗

- 若电子间无相互作用, 则就是两个简单的类氢原子问题

$$E_0 = -\frac{Z^2}{2}, \quad \psi_0 \sim e^{-Zr}$$

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \sim e^{-2r_1} e^{-2r_2}$$

- 取变分波函数为

$$\Psi_{T,\alpha} = e^{-\alpha r_1} e^{-\alpha r_2}$$

72

变分蒙特卡罗

- 由此可得

$$\left\langle -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} \right\rangle = 2 \times \frac{\alpha^2}{2} - 2 \times \alpha,$$

- 直接解, minimum at $\alpha=1, E_0=-1$. 实验测量是 $E_0=-2.904$. 这个近似不好。

73

变分蒙特卡罗

- 把电子电子相互作用加上

$$\left\langle -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = \alpha^2 - \frac{27}{8}\alpha$$

- 直接解, minimum at $\alpha=27/16$, $E_0=-2.8477$. Much better! 电子间的排斥相互作用 lowers ground state energy.

74

变分蒙特卡罗

- 更好的变分波函数: Pade-Jastrow wave function (加一个Jastrow factor)

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= e^{-2r_1} e^{-2r_2} e^{\frac{r_{12}}{2(1+\alpha r_{12})}} \\ E_L(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= -4 + \frac{\alpha}{(1+\alpha r_{12})} + \frac{\alpha}{(1+\alpha r_{12})^2} + \frac{\alpha}{(1+\alpha r_{12})^3} \\ &\quad - \frac{1}{4(1+\alpha r_{12})^4} + \frac{\hat{\mathbf{r}}_{12} \cdot (\hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}_2)}{(1+\alpha r_{12})^2}. \end{aligned}$$

- 这时, 解析求积分就难点了, 但用MC做变分, 难度并不增加。

75

变分蒙特卡罗

- 蒙特卡罗方法也可处理量子多体系统。如果可以猜到量子多体系统的基态变分波函数的形式, 通过MC方法最优化变分参数, 可以得到变分基态波函数。用这种办法, 可以决定量子相图。
- 考虑相互作用 N_e 电子体系, 一个多体量子态 $|\psi\rangle$ 和可观察量 O
- 参考文献: arXiv 0707.1020

76

变分蒙特卡罗

- The expectation value of O is

$$\langle O \rangle = \frac{\langle \psi | O | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \sum_{\alpha, \beta} \langle \alpha | O | \beta \rangle \frac{\langle \psi | \alpha \rangle \langle \beta | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

where α and β are 具有确定电子自旋构型。例如, 两个sets

$\{R_1, \dots, R_{N_e/2}\}$ and $\{R'_1, \dots, R'_{N_e/2}\}$
这两个sets的交就是 double occupied sites

$$\{R_1, \dots, R_{N_e/2}\} \cap \{R'_1, \dots, R'_{N_e/2}\} = \{R_1^d, \dots, R_D^d\}$$

77

变分蒙特卡罗

- The state $|\alpha\rangle$ is given by

$$|\alpha\rangle = c_{R_1,\uparrow}^\dagger \dots c_{R_{N_e/2},\uparrow}^\dagger c_{R'_1,\downarrow}^\dagger \dots c_{R'_{N_e/2},\downarrow}^\dagger |0\rangle$$

- 重写 $\langle O \rangle$

$$\sum_{\alpha} \left(\sum_{\beta} \frac{\langle \alpha | O | \beta \rangle \langle \beta | \psi \rangle}{\langle \alpha | \psi \rangle} \right) \frac{|\langle \psi | \alpha \rangle|^2}{\langle \psi | \psi \rangle} = \sum_{\alpha} f(\alpha) \rho(\alpha)$$

$$f(\alpha) = \sum_{\beta} \frac{\langle \alpha | O | \beta \rangle \langle \beta | \psi \rangle}{\langle \alpha | \psi \rangle}, \quad \rho(\alpha) = \frac{|\langle \psi | \alpha \rangle|^2}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

$$\rho(\alpha) \geq 0, \quad \sum_{\alpha} \rho(\alpha) = 1.$$

78

变分蒙特卡罗

- 对这样一个系统，在电子构型空间sample $|\alpha\rangle$ 态，做Metropolis algorithm，就可以算出 $\langle O \rangle$.

- The error bars are given by

$$\sqrt{\frac{1}{N_r - 1} \sum_{l=1}^{N_r} (\langle O \rangle_l - \overline{\langle O \rangle})^2}$$

79

变分蒙特卡罗

- There is a given expression of $|\psi\rangle$ with several free parameters. For example, $|\psi\rangle$ is a d-wave pairing state with gap parameters Δ_d . It can also be a generalized pairing wave function with Δ_d and antiferromagnetic order parameter Δ_{ad} . (用于Hubbard model 或t-J model, 见参考文献 arXiv 0707.1020).
- 变化 Δ_d 和 Δ_{ad} ，用MC，可以画出 $E(\Delta_d, \Delta_{ad})$ 。这样，就可以确定supercond-AF相图。

80

扩散蒙特卡罗

- Diffusion Monte Carlo: 把Schrodinger equation写成虚时，这时，与粒子的扩散方程比较，波函数就象扩散粒子的密度。用MC解这个扩散方程，所以叫DMC。这实际上是粒子的随机行走问题，所以，又叫随机行走MC。

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} = -\hat{\mathbf{H}}\psi,$$

81

扩散蒙特卡罗

- 用一组本征态展开

$$\psi = \sum_i^{\infty} c_i \phi_i, \quad \hat{H} \phi_i = \epsilon_i \phi_i,$$

- 形式解 $\psi(\tau_1 + \delta\tau) = e^{-\hat{H}\delta\tau} \psi(\tau_1)$

$$\psi(\delta\tau) = \sum_i^{\infty} c_i e^{-\epsilon_i \delta\tau} \phi_i.$$

- 长时间演化后

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \psi(\delta\tau) = c_0 e^{-\epsilon_0 \tau} \phi_0.$$

扩散蒙特卡罗

- 把空间坐标明显写出来($\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$)

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \psi(\mathbf{R}, \delta\tau) = c_0 e^{-\epsilon_0 \tau} \phi_0(\mathbf{R}).$$

- 设哈密顿量是动能加势能, 得到“扩散方程”

$$-\frac{\partial \psi(\mathbf{R}, \tau)}{\partial \tau} = \left[\sum_i^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \psi(\mathbf{R}, \tau) \right] + (V(\mathbf{R}) - E_T) \psi(\mathbf{R}, \tau).$$

$$E_0 - E_T \approx 0$$

82

83

扩散蒙特卡罗

- 引进了一个试探波函数 (可以用VMC或其他办法得到) $\psi_G(\mathbf{R})$ 定义分布

$$f(\mathbf{R}, t) = \psi_G(\mathbf{R}) \psi(\mathbf{R}, t)$$

$$-\frac{\partial f(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = -\frac{1}{2} \nabla^2 f(\mathbf{R}, t) + \nabla \cdot [\mathbf{V}(\mathbf{R}) f(\mathbf{R}, t)] - S(\mathbf{R}) f(\mathbf{R}, t)$$

$$\mathbf{v}(\mathbf{R}) = \frac{\nabla \psi_G(\mathbf{R})}{\psi_G(\mathbf{R})} \quad S(\mathbf{R}) = E_T - E_L(\mathbf{R})$$

$$E_L(\mathbf{R}) = -\frac{\nabla^2 \psi_G(\mathbf{R})}{2 \psi_G(\mathbf{R})} + \mathcal{V}(\mathbf{R})$$

84

扩散蒙特卡罗

- 分布的扩散方程的形式解

$$f(\mathbf{R}', t + \tau) = e^{\tau E_T(t + \tau)} \int d\mathbf{R} \tilde{G}(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \tau) f(\mathbf{R}, t)$$

- \tilde{G} 是 $E_T=0$ 时的Green's function

$$\begin{aligned} \tilde{G}(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \tau) &= \frac{1}{(2\pi\tau)^{3n/2}} \int d\mathbf{R}'' e^{-[(\mathbf{R}' - \mathbf{R}'')^2 / 2\tau]} \\ &\times \delta(\mathbf{R}'' - \mathbf{R} - \mathbf{V}(\mathbf{R})\tau) \\ &\times e^{-(1/2)[E_L(\mathbf{R}') + E_L(\mathbf{R})]\tau} + \mathcal{O}(\tau^2). \end{aligned}$$

85

扩散蒙特卡罗

- 用一个n-粒子随机行走来迭代解上面的方程，即由一个 $f(R)$ 出发，diffuse到 $f(R')$ ，随机行走是否do，即是否接受 R' 由重要性抽样决定。经过这样的MC，最后可以得到ground state的分布。
- 扩散MC，又称Green函数MC的short time近似。
J. Chem. Phys. 77, 349 (1982). J. Chem. Phys. 77, 5593 (1982).
- 与VMC比较，DMC可以修正f的形式，求基态比VMC好，但无法求激发态。

86

扩散蒙特卡罗

- 基态波函数 $H\Psi_0(x) = E_0\Psi_0(x)$,
- Green函数 $HG(x,y) = \delta(x-y)$,
 $G(x,y) = G(y,x)$,
- 用MC方法求解以下方程称为Green函数MC
$$\Psi_0(y) = E_0 \int \Psi_0(x) G(x,y) dx.$$
- 扩散MC是一个例子，其他的，如贝塞尔函数MC，库仑格林函数MC，等等，主要是用的Green函数不同

87

量子蒙特卡罗

- QMC方法是simulating强相互作用玻色和费米多体问题的强有力工具。
- 变分蒙特卡罗是QMC的一种，但只考虑了某些特定的量子构型，是有明显偏向的。DMC是求基态用加强版的VMC。
- 无偏向的QMC是要在整个量子态空间做抽样。但MC的权重是经典的，这会在处理量子问题时遇到很多麻烦。
- 对相互作用玻色体系，主要问题是抽样的效率问题。对相互作用费米子体系，几乎对实际物理上重要的系统，都会有所谓的经典权重的负符号问题，甚至是phase问题，即对某些构型，经典权重是负的或者是复的，这使MC算法失效。

88

量子蒙特卡罗

- Sign problems: QMC有两类sign problems
- 一类是相互作用费米子体系，由费米子的反对易关系引起（见以后讨论）
- 另一类是spin或玻色子系统中lattice几何引起的。反铁磁耦合会导致负的MC几率。对双子格lattice，总可使spin flip为偶数，所以，没有符号问题，但对有阻错的格子，例如，三角、Kagome等会有奇数spin flip的update从而出现负几率存在，求和会出现零配分函数。

89

量子蒙特卡罗：相互作用玻色子， SSE算法

- 我们首先介绍对玻色子随机扩展数序列(SSE)展开的原理。要计算

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr}\{\hat{A} e^{-\beta \hat{H}}\}$$

- 为简单，我们考虑一个XXZ model

$$H = J \sum_{\langle i,j \rangle} \left[\Delta S_i^z S_j^z + \frac{1}{2} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) \right] - h \sum_i S_i^z,$$

- 记 $\langle i,j \rangle = b$ 为一个bond，对2维方格子，bond数 $M=2N$.

90

量子蒙特卡罗：相互作用玻色子， SSE算法

- 重写 H
- $$H = -J \sum_{b=1}^M [H_{1,b} - H_{2,b}]$$
- $$H_{1,b} = C - \Delta S_{i(b)}^z S_{j(b)}^z + \frac{h}{2J} (S_{i(b)}^z + S_{j(b)}^z),$$
- $$H_{2,b} = \frac{1}{2} (S_{i(b)}^+ S_{j(b)}^- + S_{i(b)}^- S_{j(b)}^+).$$
- 在一个无阻错的lattice (如2D square lattice)，任何常数C都是允许的。取 $C>0$.

91

量子蒙特卡罗：相互作用玻色子， SSE算法

- 展开配分函数

$$Z = \sum_{\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^n}{n!} \langle \alpha | H^n | \alpha \rangle,$$

$$\{|\alpha\rangle\} = \{|S_1^z, S_2^z, \dots, S_N^z\rangle\}$$

- 由于 $(-\beta)^n$ ，一般情况下，即使玻色（或自旋）系统也存在符号问题。Sandvik发现，对无组错系统，这个符号问题不存在。

92

量子蒙特卡罗：相互作用玻色子， SSE算法

- 重新arrange求和

$$Z = \sum_{\alpha} \sum_{S_L} \frac{\beta^n (L-n)!}{L!} \left\langle \alpha \left| \prod_{i=1}^L H_{a_i, b_i} \right| \alpha \right\rangle (-1)^{n_2}$$

$H_{0,0}=1$ $S_L = [a_1, b_1]_1, [a_2, b_2]_2, \dots, [a_L, b_L]_L$
with $a_i \in \{1, 2\}$ and $b_i \in \{1, \dots, M\}$, or $[a_i, b_i] = [0, 0]$
 n denotes the number of non-[0,0] elements in S_L
 n_2 is the total number of [2,b] elements in S_L

对无组错lattice, $n_2=\text{even}$. 取做够大的C，没有符号问题

93

量子蒙特卡罗：相互作用玻色子， SSE算法

- 于是，量子问题转化为一个经典问题

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\sum_{\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{SL} A(\alpha, S_L), W(\alpha, S_L)}{\sum_{\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{SL} W(\alpha, S_L)}$$

$$W(\alpha, S_L) = \frac{\beta^n (L-n)!}{L!} \left\langle \alpha \left| \prod_{i=1}^L H_{a_i, b_i} \right| \alpha \right\rangle$$

94

量子蒙特卡罗：相互作用玻色子， SSE算法

- A. Sandvik, PRB 59, R14157 (1999), Stochastic series expansion method with operator-loop update
- 这个算法解决了很多玻色子和自旋模型的计算问题。但对有阻错的格子，仍会有负符号问题。
- 有些有阻错的格子，例如三角格子，也会有无负符号问题的模型

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle} \{ J_z S_i^z S_j^z - \frac{J_{\pm}}{2} (S_i^+ S_j^- + h.c.) - \frac{J_{\pm\pm}}{2} (S_i^+ S_j^+ + h.c.) \} + J_h \sum_i S_i^z$$

95

量子蒙特卡罗：相互作用费米子

- 对费米子，也可做类似的展开，但可以发现，一般情况下存在负符号问题。如果负符号“几率”与正符号几率出现的次数几乎相等，配分函数就会非常小，造成MC概率发散，从而引起极大的误差。

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i A_i W_i}{\sum_i W_i} = \sum_i A_i \rho_i$$

96

量子蒙特卡罗：相互作用费米子

- 举二个例子，Determinantal QMC and continuous time MC .
- Determinant MC：以量子杂质模型为例，

$$H = \sum_s \epsilon_0 c_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma} + U n_{0\uparrow} n_{0\downarrow} + \sum_{p>0\sigma} [V_{0p} c_{0\sigma}^\dagger c_{p\sigma} + V_{0p}^* c_{p\sigma}^\dagger c_{0\sigma}] + \sum_{p>0,\sigma} \epsilon_p c_{p\sigma}^\dagger c_{p\sigma}$$

- 除了第二项，杂质on-site 库伦相互作用, 其他都是二次型，可精确解。U=0, 杂质的 Green's function是

$$G^0 = (\omega - \epsilon_0 - \sum_{p>0} \frac{V_{0p}^* V_{p0}}{\omega - \epsilon_p})^{-1}$$

97

量子蒙特卡罗：相互作用费米子

- 把H分为两项 $H = H^0 + H^i$
- 三个重要步骤：
- (1) 把 β 分为很多小间隔 $\Delta\tau L = \beta$

$$Z \approx \text{Tr} \left[\prod_{l=0}^{L-1} e^{-\Delta\tau H^0} e^{-\Delta\tau H^i} \right] + O(\Delta\tau^2 U)$$

- (2) Discrete Hubbard-Stratonovich变换

$$e^{-\Delta\tau U[n_{0\uparrow}n_{0\downarrow} - \frac{1}{2}(n_{0\uparrow}+n_{0\downarrow})]} = \frac{1}{2} \sum_{s=\pm 1} e^{\lambda s(n_{0\uparrow}-n_{0\downarrow})}$$

98

量子蒙特卡罗：相互作用费米子

- (3) 把费米子自由度求和掉，只留下 $s=\pm 1$ 的自由度，Ising自由度，full Green's function

$$G = \frac{\sum_{\{s\}} \text{Det}[g^{-1}]g}{\sum_{\{s\}} \text{Det}[g^{-1}]} \quad g^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 & B_{L-1} \\ -B_0 & 1 & \cdots & \cdots & 0 \\ 0 & -B_1 & 1 & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & 1 & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & -B_{L-2} & 1 \end{pmatrix}$$

$$B_l = e^{-\Delta\tau h^0} e^{\lambda s_l \sigma \delta_{i=j=0}}$$

99

量子蒙特卡罗：相互作用费米子

- DQMC, $\det g^{-1}$ 不能保证是非负的，sign problem!!
- 对给定的电子自旋 σ ,

$$G_\sigma = \frac{\sum_{\{s\}} \rho g_\sigma}{\sum_{\{s\}} \rho}$$

$$\rho = \text{Det}[g_\uparrow^{-1}] \text{Det}[g_\downarrow^{-1}]$$

- 已严格证明对单杂质问题，两个行列式的成积 ρ 总是正的。No sign problem

100

量子蒙特卡罗：相互作用费米子

- 对Hubbard model, DQMC也可用，
- $$H = -t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma}) + U \sum_i (n_{i+} - \frac{1}{2})(n_{i-} - \frac{1}{2}) - \mu \sum_i (n_{i+} + n_{i-})$$
- 当 $U<0$ 时，无sign problem
 - 当 $U>0$ ，只有 $\mu=0$ ，即Hubbard band半满时才没有sign problem
 - 很遗憾，物理上最感兴趣的 $U>0$, finite μ , 存在sign problem，且 U 越大越严重。

101

量子蒙特卡罗：相互作用费米子

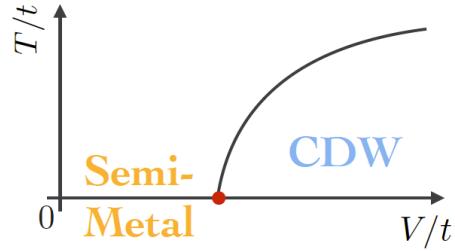
- 连续时间QMC: 六角格子

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_0 + \hat{H}_1, \\ \hat{H}_0 &= -t \sum_{\langle i,j \rangle} (\hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j + \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_i) = \sum_{i,j} \hat{c}_i^\dagger K_{ij} \hat{c}_j, \\ \hat{H}_1 &= V \sum_{\langle i,j \rangle} \left(\hat{n}_i - \frac{1}{2} \right) \left(\hat{n}_j - \frac{1}{2} \right).\end{aligned}$$

102

量子蒙特卡罗：相互作用费米子

- Phase diagram



103

量子蒙特卡罗：相互作用费米子

- CT-QMC, Z_0 is non-interacting partition function

$$\begin{aligned}Z &= Z_0 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-V)^k}{k!} \int_0^{\beta} d\tau_1 \int_0^{\beta} d\tau_2 \dots \int_0^{\beta} d\tau_{2k} \delta(\tau_1 - \tau_2) \dots \delta(\tau_{2k-1} - \tau_{2k}) \times \\ &\quad \left\langle \left(\hat{n}_{i_1}(\tau_1) - \frac{1}{2} \right) \left(\hat{n}_{i_2}(\tau_2) - \frac{1}{2} \right) \dots \left(\hat{n}_{i_{2k-1}}(\tau_{2k-1}) - \frac{1}{2} \right) \left(\hat{n}_{i_{2k}}(\tau_{2k}) - \frac{1}{2} \right) \right\rangle_0 \\ &= Z_0 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-V)^k}{k!} \int_0^{\beta} d\tau_2 \int_0^{\beta} d\tau_4 \dots \int_0^{\beta} d\tau_{2k} \det(G^k),\end{aligned}$$

$$\langle \dots \rangle_0 = \mathcal{T} \text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}_0} \dots) / Z_0$$

$$G_{pq}^k = G_{i_p i_q}^0(\tau_p - \tau_q) - \delta_{pq}/2, \quad G_{ij}^0(\tau) = \langle \hat{c}_i(\tau) \hat{c}_j^\dagger \rangle_0$$

104

量子蒙特卡罗：相互作用费米子

- G 是 $2k \times 2k$ matrix.
- 由于 $(-V)^k$, 在 k 为 odd, $V>0$, 一般情况下, 有 sign problem.
- 对六角格子, 可以证明, 对 $V>0$

$$w(\mathcal{C}) = \frac{(-V)^k}{k!} \int_0^{\beta} d\tau_2 \int_0^{\beta} d\tau_4 \dots \int_0^{\beta} d\tau_{2k} \det(G^k) > 0$$

$$\mathcal{C} = \{i_1, i_2; \tau_2\}, \{i_3, i_4; \tau_4\} \dots \{i_{2k-1}, i_{2k}; \tau_{2k}\}$$

$$Z = Z_0 \sum_{\mathcal{C}} w(\mathcal{C})$$

105

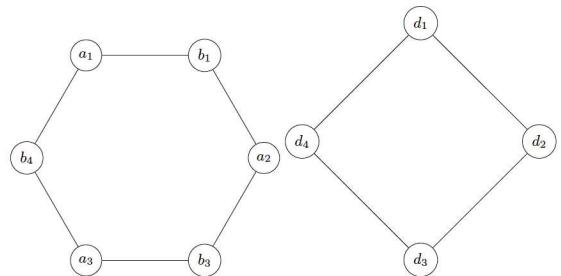
量子蒙特卡罗：相互作用费米子

- 无自旋费米子 no sign problem 似乎很奇怪。因为DQMC中的经验是两个自旋相反的费米子 determinants 互为复共轭才导致无 sign problem. 而且是 negative U.
- 事实上，这是与 negative U Hubbard model 相关的：把六角格子 spinless fermion model with positive V 可以映射到一个四方格子上 厥自旋 1/2 费米子模型 with Hubbard U=-V.

106

量子蒙特卡罗：相互作用费米子

- Mapping



107

路径积分蒙特卡罗

- 路径积分蒙特卡罗（顾昌鑫—计算物理学）
- 把泛函积分在欧氏空间写出
$$Z_{fi} = \int e^{-S[x]/\hbar} [dx], \quad S = \int_0^T \left[\frac{m}{2} \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + V(x) \right] dt$$
- 离散化 $Z_{fi} = \sum_{\text{paths}} e^{-S[x]/\hbar},$
- 与求配分函数类似，在一下边界条件下用 MC 求泛函积分

$$x(0) = x_i, x(T) = x_f$$

108

路径积分蒙特卡罗

- 作为路径积分 MC 中的一个重要例子，简介一下格点规范理论。粒子物理中的强相互作用理论 SU(3)QCD，在高能端相互作用耦合常数趋于零，即所谓的渐近自由，可以用微扰论处理，即微扰 QCD。
- 色自由度在强如 LHC 这样的加速器（相比渐近自由能标，仍是低能）中也没有显现出来，表明在低能下色是禁闭的，即所谓的夸克禁闭。所以，低能是强相互作用区。

109

路径积分蒙特卡罗

- 强相互作用只能用非微扰方法处理，格点规范是唯一行之有效的方法：把4维时空离散化，通常先研究虚时问题，即在4维离散欧氏空间，或四维格子中研究SU(3)规范理论。
- 最早是Wilson提出了LGT的规范不变的Wilson作用量

$$S = \beta \sum_{\text{plaquette}} \left[1 - \frac{1}{2N} \text{Tr}(\Omega_p + \Omega_p^*) \right]$$

110

路径积分蒙特卡罗

- 路径积分量子化

$$Z = \int \mathcal{D}A_\mu e^{-S(U_\mu)}$$

- 离散化

$$Z = \sum_{\{U_\mu\}} e^{-S(U_\mu)}$$

112

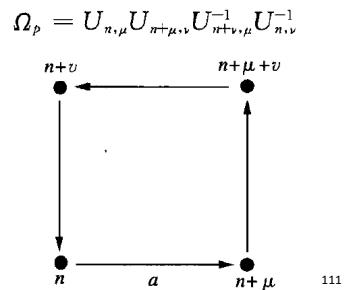
路径积分蒙特卡罗

$$S = \beta \sum_{\text{plaquette}} \left[1 - \frac{1}{2N} \text{Tr}(\Omega_p + \Omega_p^*) \right]$$

- 这个作用量在 $a \rightarrow 0$ (连续极限)，回到通常我们熟悉的SU(3)Yang-Mill作用量

$$\beta = \frac{2N}{g^2}$$

$$U_{n,\mu} = e^{i a g A_\mu^\tau}$$



路径积分蒙特卡罗

- 有多种LGT作用量的选择，都可以回到连续极限
- 4维lattice, Hilbert空间的维数是 4^N ，还不包括内部自由度。计算量超大。
- 放夸克，有符号问题。
- 要重整化到红外临界点，要求LGT有正确的scaling行为。计算上要克服临界慢化。

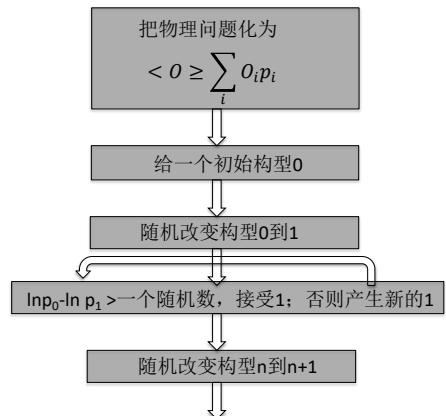
113

路径积分蒙特卡罗

- Wilson证明在 $\beta \rightarrow 0, (g \rightarrow \infty)$, 即强耦合极限, 任何规范理论都是禁闭的。
- 所以, 要证明, U(1)LGT理论用confinement-deconfinement相变, 电荷不禁闭。
- SU(3) 色规范理论是禁闭的, 没有相变。

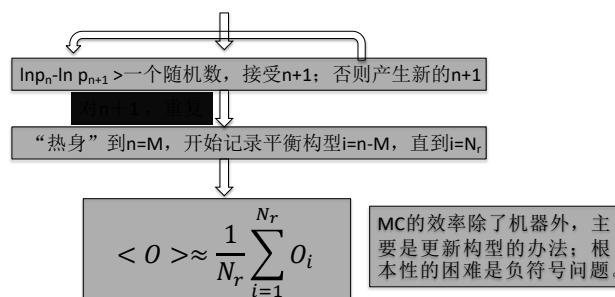
114

蒙特卡罗模拟框图



115

蒙特卡罗模拟框图



116

$$\text{Error Bar} \quad \sqrt{\frac{1}{N_r - 1} \sum_{l=1}^{N_r} (\langle O \rangle_l - \overline{\langle O \rangle})^2}$$



117