# Advanced Statistics Mechanics

MINGYU XIA | PhD @Westlake University

This page was intentionally left blank.

# Contents


**1 Review: Basic Concepts of Thermodynamics** **1**

1.1 Definitions . . . 1

1.2 均匀系（单相系）的平衡 . . . 2

1.3 单元系的相变热力学 . . . 3

1.4 热力学第三定律 . . . 4

1.5 Linear Nonequilibrium Thermodynamics . . . 4

**2 Concepts of Statistical Physics, Nearly Independent Particle Systems** **5**

2.1 微观状态的描写 . . . 5

2.2 等几率原理 . . . 5

2.3 近独立粒子系统的统计物理 . . . 5

**3 Microregular Ensemble** **7**

3.1 经典统计系综 . . . 7

3.2 系综所满足的方程：Liouville 定理 . . . 7

3.3 量子统计系综 . . . 8

3.4 微正则系综 . . . 9

**4 From Microcanonical Ensembles to Canonical Ensembles** **10**

4.1 能量涨落，热力学极限，经典极限 . . . 11

4.2 State equation of non-ideal gas . . . 12

**5 Grand Canonical Ensemble** **14**

**6 Quantum Statistics** **16**

6.1 Bose and Fermi Statistics of free particles under GRSC . . . 16

6.2 The Symmetry of Quantum Statistic & Wave Function . . . 17

6.3 Anyon (任意子), Braid Group (辨子群) . . . 18

6.3.1 Non-Abelian Statistics . . . 19

6.4 1D Statistics: Interaction Corresponding . . . 20

**7 Phase Transition, Critical Phenomenon & Renormalized Group** **22**

7.1 Categories of Phase transitions . . . 22

7.2 Landau 2 order phase transition theory . . . 22

7.2.1 Gingbang-Landau . . . 23

7.3 Critical Phenomenon and Critical Index . . . 24

7.4 Quantum Phase Transition . . . 26
7.5 Ising Model . . . 27
7.5.1 Average field approximation . . . 27
7.5.2 The exact solution of 1D Ising model . . . 28
7.5.3 2D Ising Model . . . 29
7.5.4 1D + 1D dimensional quantum Ising model . . . 32
7.6 Renormalization Group . . . 33
7.6.1 Real space RG . . . 33
7.6.2 Examples: 1D Ising model . . . 34
7.7 Numerical Renormalized Group & DMRG . . . 37
7.7.1 Momentum space renormalization . . . 37
7.7.2 Wilson's N.R.G. . . . 37
7.7.3 Eigenstates of the $\psi_i = 1$, $m$, $L$-site system . . . 37
7.8 K-T Phase Transition . . . 40

**8 Non-equilibirum Statistic Physics 42**
8.1 Boltzmann integral ODE . . . 42
8.1.1 Derivation of the drift term . . . 43
8.1.2 Derivation of the collision term . . . 43
8.2 $H$-theomre, $H$-function and entropy . . . 44
8.3 Application of Boltzmann Equation . . . 45
8.4 Fluctuation Phenomenon: Themoral Variables . . . 47
8.4.1 Regrex System . . . 47
8.4.2 Quasi-Themoral Theory (Smoluchowski-Einstein Method) . . . 48
8.4.3 Vande vars Gas . . . 49
8.5 Fluctuation Phenomenon (Random External Forces, Brown Motions) . . . 50
8.5.1 Langevin equation . . . 50
8.5.2 The Diffusion of Brown particles . . . 51
8.5.3 Time correlation in Brown motion . . . 51
8.5.4 Fluctuation-Usage Theorem . . . 52
8.5.5 The themoral conductance noice and the fluctuations in voltage . . . 53
8.5.6 Shot noise . . . 53
8.6 Main Equation & Fock-Planck Equation . . . 54
8.6.1 Master equation . . . 54
8.6.2 Forkker-Planck equation . . . 57
Lecture #1 Homework #1 [2025-09-02] . . . i

**Problem Set i**
Lecture #2 Homework #2 [2025-09-09] . . . viii
Lecture #3 Homework #3 [2025-09-16] . . . xii

Lecture #4 Homework #4 [2025-09-23] . . . . . xxii

**Lecturer Yue Yu's Mmanuscript** **i**

# Chapter 1 Review: Basic Concepts of Thermodynamics

## 1.1 Definitions

**Definition 1.1.1** (Equilibrium State)**.** 在没有外界影响的条件下，物体部分的长时间不发生变化的状态.

**Definition 1.1.2** (热平衡定律)**.** A 与 B 平衡，B 与 C 平衡，则 A 与 C 平衡.

**Definition 1.1.3** (Temperature)**.** 衡量物体间是否热平衡的物理量称为温度，一切互为热平衡的物体温度相等.

**Definition 1.1.4** (温标)**.** 确定温度具体数值的规则叫温标

**Definition 1.1.5** (物态方程)**.** **几何变量** $V, A, L$

**力学变量** $p, \sigma, F$

**电磁变量** $\boldsymbol{E}, \boldsymbol{p}, \boldsymbol{H}, \boldsymbol{M}$

**化学变量** $\mu$

$$T = f(p, V, \ldots) \tag{1.1}$$

**Definition 1.1.6** (内能)**.** 绝热过程（没有热量/能量交换的过程）中外界对物体做功只与初态和末态有关，初态和终态的内能差 $U_2 - U1 = W_a$ 外界对物体的绝热功

**Definition 1.1.7** (热力学第一定律)**.** 推广到非绝热过程，系统从外界吸热，$Q = U_2 - U_1 - W_0$（能量守恒）.

**Definition 1.1.8** (热容)**.**

$$C_y = \frac{\mathrm{d}Q_y}{\mathrm{d}T}, \quad y \text{ 是一个不变的量} \tag{1.2}$$

如果 $y = V$，称为定容；$y = p$，称为定压.
比热 $C/V$

**Definition 1.1.9.** 内能是态函数，$H = U + pV$，称为焓
绝热过程中，$\Delta H = W_a$.
等压过程中，$p$ 固定 $\Delta H = Q_p$.
Entropy: 对可逆过程，态函数

$$\Delta S = S - S_0 = \int_{\text{Initial State}}^{\text{Final State}} \frac{\mathrm{d}Q}{T} \tag{1.3}$$

**Definition 1.1.10** (热力学第二定律).

$$\Delta S \geq \int_{(i)}^{(f)} \frac{\mathrm{d}Q}{T} \tag{1.4}$$

**Definition 1.1.11** (热力学基本方程).

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S = \sum_i F_n\,\mathrm{d}y_i p - V - T : \mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V \tag{1.5}$$

自由能：$F = U - TS\ \mathrm{d}F = \mathrm{d}Y - \mathrm{d}(TS), \mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}N$

**Definition 1.1.12** (G.bbs 自由能: $G = F + pV$).

$$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p \tag{1.6}$$

means 等温等压过程中，$G$ 又不增加.

## 1.2 均匀系（单相系）的平衡

均匀系 $p - V - T$:

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V\ (S, V) \tag{1.7}$$

$$\boxed{\mathrm{d}f = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y} \tag{1.8}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -(PS)_V \tag{1.9}$$

同理，对于焓

$$\mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}P\ (S, P) \tag{1.10}$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P} \tag{1.11}$$

$$\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V \tag{1.12}$$

$$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P \tag{1.13}$$

**Definition 1.2.1** (可测量热力学量).

1. $p, V, \ldots, T$.
2. 响应函数：压缩系数，膨胀系数，...

## 1.3 单元系的相变热力学

- 单相系 $\in$ 单元系
- 相变：整个单详细的性质发生了变化，从一个平衡态到另一个平衡态
- 系统处于某一个相中，就是系统处于热平衡，判据 $S = S_{\max} \Leftrightarrow$ 孤立系处于平衡态. $\delta S = \delta^2 S = 0, \delta U = \delta V = \delta N = 0$.
- $\delta S = 0, \delta^2 S < 0$.
  - $\delta^3 S = 0$ 是稳定的必要条件
  - $\delta^4 S < 0 \to$ critical state

1. 自由能判据：$T, V, N$ 不变，$F = F_{\min}$
2. Gibbs 自由能判据：$T, P, N$ are constants, $G = G_{\min}$.

- If the number of particles is changeable, then

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V + (u + T_s + pV)\,\mathrm{d}N \tag{1.14}$$

  Here, $G/N = \mu$ is chemical potential.

- $\mu\,\mathrm{d}N$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P}\right) \tag{1.15}$$

$$\mathrm{d}\mu = -S\,\mathrm{d}T + \sigma\,\mathrm{d}P \tag{1.16}$$

- $\Psi = F - \mu N = U - T_s - \mu N = F - G$ is called the giant potential (巨势).

由平衡判据，可以得到平衡条件.
如熵极大 $T_1 = T_2$（热平衡）, $P_1 = P_2$（力学平衡）, $\mu_1 = \mu_2$（化学平衡）.
总粒子数不守恒 $\delta F = 0, P_1 = P_2, \mu_1 = \mu_2 = 0$.
由平衡判据，可以得到稳定条件
E.g.: 自由能极小

$$C_v > 0,\ K_T = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$$

- Due to equilibrium conditions, we can obtain the *phase diagram*.

  两相平衡，$\mu^1 = \mu^2, T_1 = T_2 = T, P_1 = P_2 = P$.

$$\mu^1(T,P) = \mu^2(T,P),\ T, P\text{平面上}$$

  Three-phase equilibrium: $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$.

## 1.4 热力学第三定律

**Definition 1.4.1.** 多元系的复相平衡和化学平衡（$T, P, N, \ldots, N_k$）$\{N_i\}$ $\mu\,\mathrm{d}N \to \sum_i \mu_i\,\mathrm{d}N_i$ $\mu_1 = \left(\frac{\partial \xi}{\partial N_i}\right)_{T,P,\{N_{j\neq i}\}}$

$$\int \mathrm{d}T - V\,\mathrm{d}q + \sum_i N_i\,\mathrm{d}\mu_i = 0$$

$k+1$ 是独立的.

发生化学反应时，

$$\sum_{i=1}^{k} \nu_i A_i = 0$$

如

$$\begin{array}{ccccc} \mathrm{CO} & + & \frac{1}{2}\mathrm{O}_2 & = & \mathrm{CO}_2 \\ A_2 & & A_3 & & A_1 \\ \nu_2 = -1 & & \nu_3 = -\frac{1}{2} & & \nu_1 = 1 \end{array}$$

反应平衡条件

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \tag{1.17}$$

一些经验关系

- 等温等压条件下，反应向放热方向进行，$\Delta H < 0$.
- 等温等压化学反应，向着 $\Delta G$ 减小方向进行.

  $$\Delta G = \Delta H - TS \Rightarrow \lim_{T\to 0} (\Delta S)_T \to 0$$

  称为 Nernest Theorem.

**Definition 1.4.2** (热力学第三定律)**.** 绝对熵 $\lim_{T\to 0} S = 0$：不可能通过有限步骤使物体冷却到绝对零度.

## 1.5 Linear Nonequilibrium Thermodynamics

- 能量守恒方程 -> 推广的热力学第一定律（每一小块质心运动考虑进去）.
- 对小块，熵的微分方程成立.
- 第二定律：$\theta = \frac{\delta S}{\delta t}$ 表示小块熵产生率.

  $$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = -\nabla \cdot \boldsymbol{J}_s + \theta. \boldsymbol{J}_s \text{ 为熵流密度}$$

  $\boldsymbol{J}_s = \frac{\boldsymbol{J}_q}{T}$, $\boldsymbol{J}_q$ 为热流，$\theta = \frac{K}{T^2}(\nabla T)^2 > 0$. $K$ 为热导率.
- $\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \boldsymbol{J_n} = 0$
- 输运过程

Fourier: $\boldsymbol{J}_q = -K\nabla T$ Fick: $\boldsymbol{J}_n = -D_n \nabla T$, $\boldsymbol{J}_e = \sigma \boldsymbol{E} = -\sigma \nabla \phi$

# Chapter 2 Concepts of Statistical Physics, Nearly Independent Particle Systems

## 2.1 微观状态的描写

粒子，子系：院子，分子，振子，自旋，
$(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p})$, $q^a = 1, r$, $\epsilon(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p})$

$$\mathrm{d}\omega = \mathrm{d}^r q \, \mathrm{d}^r p$$

$N$: $q_1, ..., q_s, p_1, ..., p_s$. $s = Nr$
$\mathrm{d}\Omega = \mathrm{d}^s q \, \mathrm{d}^s p$

$$\Gamma = \{(q_1, ..., q_s; p_1, ..., p_s)\}$$

称为相空间.
$(q, p)$ 相空间中一个点，叫做一个微观状态.
量子：单粒子的量子态由一组守恒的量子数标志.
用一组可对易力学量算符的本征值描述.
例如，自由粒子：动量本征值
量子经典对应：单粒子量子态 <-> $\Delta\omega = h^r$ 的单粒子相阵积元.
全同性：

## 2.2 等几率原理

- 对孤立系，$E, V, N$ 固定，最简单朴素的假设就是等几率假设：对于处于平衡态下的孤立系，系统各个可能的微观状态出现的几率相等.
- 可能的微观状态是指与宏观状态 $E, \nu, N$ 相容的经典或量子态.

## 2.3 近独立粒子系统的统计物理

- 近独立是指相互作用很弱（只对体系达到平衡起作用）

$$E = \sum_{i=1}^{N} \epsilon_i \tag{2.1}$$

- $\epsilon_{n,\alpha}$, $\alpha = 1$, 能级指标. $g_\alpha$ 称为简并度. $a_\alpha$ 指每一个能级上的占有数.

E.g.:

or another distribution

能级　能极简并度

- 对孤立子

$$\sum_\alpha a_\alpha = N, \sum_\alpha \epsilon_\alpha a_\alpha = E$$

- 对一个给定的 $\{a_\alpha\}$, 可以有不同的量子态. $\Rightarrow$ $W(\{a_\alpha\})$ 等几率原理 $\{a_\alpha\}$ 出现的几率 $\propto W\{a_\alpha\}$.

如果可区分 $W(\{a_\alpha\}) = \frac{N!}{\prod_\alpha a_\alpha!}\prod_\alpha g_\alpha^{a_\alpha}$, Fermion $W_F(\{a_\alpha\}) = \prod_\alpha \frac{g_\alpha!}{a_\alpha!(g_\alpha - a_\alpha)!}$, Boson $W_B(\{a_\alpha\}) = \prod_\alpha \frac{(g_\alpha + a_\alpha - 1)}{a_\alpha!(g_\alpha - 1)!}$.

# Chapter 3 Microregular Ensemble

平衡态统计一般理论是系综理论. 适用范围：宏观多粒子系统.
系综：微正则系综（基本系综），正则系综，巨正则系综.

- 微正则系综：$E, N, V$ 固定
- 正则系综：$T, N, V$ 固定
- 巨正则系综：$T, \mu, V$ 固定

## 3.1 经典统计系综

经典力学的微观状态：相空间中一个点 $(q, p)$ 满足正则运动方程

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i},\ \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i},\ i = 1,\ \ldots,\ s \tag{3.1}$$

$\{(q_n(t), p_n(t))\}$ 相轨道 $(\dot{q}_i(t), \dot{p}_i(t))$，轨道上任意一点 $\mathrm{d}\Omega = \prod_i \mathrm{d}q_i\,\mathrm{d}p_i, i = 1, \ldots, s$.
设 $\Gamma$ 为给定宏观物理条件下所有可能的微观状态 $\tilde{\rho}\,\mathrm{d}\Omega$: $\mathrm{d}\Omega$ 内的微观状态数，则 $\rho\,\mathrm{d}\Omega = \frac{\tilde{\rho}\mathrm{d}\Omega}{\Gamma} = \frac{\tilde{\rho}\mathrm{d}\Omega}{\int \tilde{\rho}\mathrm{d}\Omega}$ 是某微观状态出现在 $\mathrm{d}\Omega$ 内的几率，满足归一化 $\int \rho\,\mathrm{d}\Omega = 1$，$\rho$ 为几率密度.
任何物理可观测量 $O$ 是微观力学量 $O$ 的统计平均.

$$\overline{O} = \int \mathrm{d}\Omega \rho O \tag{3.2}$$

- 系统处于某一微观状态 $\leftrightharpoons$ 处于该微观状态的系统
- 处于 $\mathrm{d}\Omega$ 中的系统是 $\tilde{\rho}\,\mathrm{d}\Omega$ 个 $\Gamma$ 个系统的集合称为一个统计系综.
- 系综是假想的和所研究系统性质完全相同的彼此独立、各自处于某一微观状态的大量系统的集合.

## 3.2 系综所满足的方程：Liouville 定理

**Theorem 3.2.1** (Liouville 定理)**.** 系综的几率密度 $\rho$ 在运动中不变,

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = 0,\ \frac{\mathrm{d}\tilde{\rho}}{\mathrm{d}t} = 0.$$

代表点数守恒

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \boldsymbol{J}_\rho = 0,\ \boldsymbol{J}_\rho = \rho \boldsymbol{r}, \nabla = \left(\frac{\partial}{\partial q_i}, \frac{\partial}{\partial p_i}\right),\ \boldsymbol{v} = \sum_i (\dot{q}_i, \dot{p}_i) \tag{3.3}$$

$$\frac{\mathrm{d}\tilde{\rho}}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial\tilde{\rho}}{\partial t} + \sum_i \boldsymbol{r}_i(\rho\boldsymbol{r}_i\boldsymbol{r}_i) = \frac{\partial\tilde{\rho}}{\partial t} + \sum_i\left(\left(\frac{\partial\tilde{p}}{\partial q}\right)_i \dot{q}_i + \left(\frac{\partial\tilde{p}}{\partial p}\right)_i \dot{p}_i\right) = -\tilde{\rho}\sum_i\left\{\frac{\partial^2 H}{\partial q_i\,\partial p_j} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i\,\partial q_j}\right\} = 0 \tag{3.4}$$

最后得出 Liouville 方程

$$\frac{\partial\tilde{\rho}}{\partial t} + \{\tilde{\rho}, \rho\} = 0 \tag{3.5}$$

## 3.3 量子统计系综

- 对量子力学系统，我们用波函数 $\psi_n$ 或态 $|n\rangle$ 来代替相空间的 $(q, p)$
- $A_n = \langle n|\hat{A}|n\rangle$
- 统计系综，考虑一系列的态 $|1\rangle, |2\rangle, \ldots, |n\rangle$.
- 第 $n$ 个态有 $\tilde{\rho}_n$ 个简并度，即有 $\tilde{\rho}_n$ 个系统.

总系统数 $N = \sum_n \tilde{\rho}_n$
$\rho_n = \frac{\tilde{\rho}_N}{N}$ 处于第 $n$ 个态的几率
$\sum_n \rho_n = 1, \overline{A} = \langle A\rangle = \sum_n \rho_n A_n$
统计算符（密度矩阵）$\hat{\rho} = \sum_n |n\rangle\rho_n\langle n|$
$\{|i\rangle\}$ 一套正交[1]完备[2]基.
密度矩阵

$$\rho_{ij} = \langle i|\hat{\rho}|j\rangle = \sum_n \langle i|n\rangle\rho_n\langle n|j\rangle \tag{3.6}$$

$$A_{ij} = \langle i|A|j\rangle,\ \overline{A} = \sum_n \rho_n\langle n|A|n\rangle = \sum_{ij}\sum_n \rho_n\langle n|j\rangle\langle j|A|i\rangle\langle i|n\rangle = \sum_{ij}\rho_{ij}A_{ji} = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}A)$$

$$\mathrm{Tr}\sum_i \rho_{ii} = 1$$

$\hat{\rho}, |n\rangle$ Schrödinger eq

$$\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial t}|n\rangle = \hat{H}|n\rangle \tag{3.7}$$

$$\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho} = \sum_n\left[\left(\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial t}|n\rangle\right)\rho_n\langle n| - |n\rangle\rho_n\left(-\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial t}\langle n|\right)\right] = \sum_n H|n\rangle\rho_n\langle n| - |n\rangle\rho_n\langle n|H = H\hat{\rho} - \hat{\rho}H = [H, \hat{\rho}]$$

Finally, we have

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho} + \mathrm{i}[H, \hat{p}] = 0 \tag{3.8}$$

即 $\hat{\rho}$ 的 Heisenberg eq. of motion.

[1] 即 $\delta\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$
[2] 即 $\sum_i |i\rangle\langle i| = \mathbb{1}$: 对于 $\{|0\rangle m|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle\}$，存在 $|0\rangle\langle 0| + |\uparrow\rangle\langle\uparrow| + |\downarrow\rangle\langle\downarrow| + |\uparrow\downarrow\rangle\langle\uparrow\downarrow| = \mathbb{1}$

## 3.4 微正则系综

- 经典微正则系综：$E, N, V$ 不变系综 − 孤立系.

由 Liouville 定理

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = 0$$

若在平衡态物理量不随时间变化，就要求在相空间固定点，$\rho$ 不随时间变化，即必要条件 $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$.
$\Longrightarrow$ 在相轨道内 $\rho$ 为常数.
但 Liouville 定理和平衡态物理量不变不能保证不同轨道的 $\rho$ 相同.
微正则系综的基本假设

- 当 $H(q,p) = E$ 时，$\rho$ 是常数，即相空间中的等能面.
- 当 $H(q,p) \neq E$ 时（存在集合 $\{p,q\}$），$\rho = 0$.

To summarize

$$\rho = \begin{cases} C & E \leq H \leq E + \Delta E, \\ 0 & otherwise \end{cases} \tag{3.9}$$

守恒条件 (Normalization of $\rho$)

$$\lim_{\Delta \to 0} C \int_{\Delta E} \mathrm{d}\Omega = 1. \tag{3.10}$$

The mean value

$$\overline{O} = \lim_{\Delta E \to 0} C \int_{\Delta O \mathrm{d}\Omega}. \tag{3.11}$$

量子微正则系综

$$H(q,p) \longrightarrow E_n \tag{3.12}$$

加入

1. 粒子的全同性
2. $\rho_n = \begin{cases} C, & E_n = E \\ 0, & E_n \neq E \end{cases}$，$n$ 为标记量子态的量子数. $\sum_{n(E_n=E)} \rho_n = C$ ($\sum_{n(E_n=E)} 1 = 1$).

$$\mathcal{N}(E,V,N) = \sum_{n(E_n=E)} 1,\ C = \frac{1}{\mathcal{N}(E,N,V)}$$

# Chapter 4 From Microcanonical Ensembles to Canonical Ensembles

**Definition 4.0.1** (正则系综)**.** 系统与大热源接触，达到平衡的系综，$(T, V, N)$ 固定.

大热源的作用是提供确定的温度

- $A$: 就是要研究的正则系综中的系统.
- $B$: 大热源中的系统
- $A + B$: 孤立系.

$$E_{\text{total}} = E_A + E_B,\ V_{\text{total}} = V_A + V_B,\ N_{\text{total}} = N_A + N_B$$

Assume $\Omega(E_{\text{total}})$ is the number of the total state of $A + B$, then the states in $A$ is labelled as $|n\rangle$, and $A$ is at the $|n >$ state; $B$ has $\Omega(E_{\text{total}} - E_A)$ states. The probability that the system $A$ at state $|n\rangle$ can be described as

$$\rho_{An} = \frac{\Omega_B(E_{\text{total}} - E_A)}{\Omega(E_{\text{total}})}. \tag{4.1}$$

and the mean value $\bar{E}_n \ll E_{\text{total}}$, $E_A \ll E_{\text{total}}$. It's not important that which state $B$ is located, as well as $B$'s properties. Then, the freedom-particle system can be used to represent $B$.

**Example 4.0.1** (Chapter 3, Problem 1)**.** $\Omega_B(E_{\text{total}} - E_A) \sim (E_{\text{total}} - E_A)^M$, $M \sim O(N_3) \sim O(N)$. To expand it:

$$\Omega_B(E_{\text{total}} - E_A) = E_{\text{total}}^M \left(1 - \frac{E_A}{E_{\text{total}}}\right)^M = E_{\text{total}}^M \left(1 - M\frac{E_A}{E_{\text{total}}} + \cdots\right)$$

we can also expand it in another way (a safer expansion)

$$\Omega_B(E_{\text{total}} - E_A) = \exp[M \ln(E_{\text{total}} - E_A)]$$

Then expand the "ln" item

$$\ln(E_{\text{total}} - E_A) = \ln E_{\text{total}} + \ln\left(1 - \frac{E}{E_{\text{total}}}\right) = \ln E_{\text{total}} - \frac{E_A}{E} - \frac{1}{2}\left(\frac{E_A}{E_{\text{total}}}\right)^2 + \cdots$$

then we have

$$\rho_{An} = \frac{1}{\Omega(E_{\text{total}})}\,\mathrm{e}^{\ln \Omega_B} = \frac{1}{\Omega(E_{\text{total}})}\exp\left[\ln \Omega_B(E_{\text{total}}) - \frac{\partial \Omega_B(E_B)}{\partial E_{\text{total}}} E_A + \cdots\right] \approx \frac{\Omega_B(E_{\text{total}})}{\Omega(E_{\text{total}})}\,\mathrm{e}^{-\beta E_A} \equiv \frac{1}{Z_N}\,\mathrm{e}^{-\beta E_A}$$

we define $\beta = \frac{\partial \Omega_B(E_{\text{total}})}{\partial E_{\text{total}}} \overset{\triangle}{=\!=} \frac{1}{k_B T}$ then remove the "$A$" index

$$\rho_{An} = \rho_n,\ \sum_n \rho_n = 1 \Rightarrow Z_N = \sum_n \mathrm{e}^{-\beta E_N}$$

Now, we arrive at the partition function $Z_N$

$$Z_N = \operatorname{Tr} \mathrm{e}^{-\beta H} = \sum_n \langle n|\mathrm{e}^{-\beta H}|n\rangle = \sum_n \mathrm{e}^{-\beta E_n} \tag{4.2}$$

Using the partition function, we have

$$\overline{A} = \sum_n A_n \rho_n = \frac{1}{Z_n} \sum_n \langle n|A|n\rangle \, \mathrm{e}^{-\beta E_n} = \frac{1}{Z_n} \sum_n \langle n|A \, \mathrm{e}^{-\beta H}|n\rangle = \frac{1}{Z_n} \operatorname{Tr} A \, \mathrm{e}^{-\beta H}. \tag{4.3}$$

$$\bar{E} \xlongequal{\text{inner energy}} \sum_n E_n \rho_n = \frac{1}{Z_n} \sum_n E_n \, \mathrm{e}^{-\beta E_n} = \frac{1}{Z_n} \left( -\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_n \mathrm{e}^{-\beta E_n} \right) = -\frac{1}{Z_n} \frac{\partial}{\partial p} Z_n = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_n \tag{4.4}$$

$$p_n = -\frac{\partial E_n}{\partial V}, \ \overline{p} = \sum_n p_n \rho_n = \frac{1}{Z_n} \sum_n -\frac{\partial E_n}{\partial V} \, \mathrm{e}^{-\beta E_n} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_N \tag{4.5}$$

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}\bar{E}}{T} + \frac{\overline{p}}{T} \mathrm{d}N = k_B(\beta \, \mathrm{d}\bar{E} + \beta \overline{p} \, \mathrm{d}V) = k_B \left( -\beta \frac{\partial}{\partial \beta} \mathrm{d} \ln Z_N + \mathrm{d}V \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_N \right) = \mathrm{d}\left[ k_B \left( \ln Z_N - \beta \frac{\partial}{\partial p} \ln Z_N \right) \right] \tag{4.6}$$

$$F = \bar{E} - TS = -k_B T \ln Z_N \tag{4.7}$$

## 4.1 能量涨落，热力学极限，经典极限

**Definition 4.1.1** (涨落). For energy:

(a) 方差：$\overline{\frac{(E-\bar{E})^2}{E^2}}$

(b) 方均根：$\sqrt{\overline{\frac{(E-\bar{E})^2}{E^2}}}$

$$\overline{(E-\bar{E})^2} = \overline{(E^2 - 2E\bar{E} = \bar{E}^2)} = \overline{E^2} - \bar{E}^2, \ \overline{E^2} = \sum_n E_n^2 \rho_n = \ldots = \bar{E}^2 - \left. \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right|_{N,V}$$

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

$$\frac{\sqrt{\overline{(E-\bar{E})^2}}}{\bar{E}} = \frac{\sqrt{k_B + C_V}}{\bar{E}} = \frac{\sqrt{k_B c_v} + \sqrt{N}}{A + N} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$

**Definition 4.1.2** (热力学极限). $N, V \to \infty, n = \frac{N}{V}$ final.

**Definition 4.1.3** (经典极限). 热波长 $\lambda_T = h/()2\pi m k_B T^{1/2} \ll \delta\bar{r}$ (average distance of particle). $\Delta E = E_n - E_{n-1} \ll k_B T$ — 经典极限.

$$Z_n = \frac{1}{N! h^3} \int \mathrm{d}\Omega \, \mathrm{e}^{-\beta H(q,p)}$$

## 4.2 State equation of non-ideal gas

Model:

$$E = k + V = \sum_{i=1}^{N} \frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m} = \sum_{i<j} \phi_{ij} \tag{4.8}$$

here, $\phi_{ij} = \phi(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)$ stands for the interactions between molecule.

$$Z_N = \int (\mathrm{d}\Omega)\, \mathrm{e}^{-\beta(k+V)},\ (\mathrm{d}\Omega) = \frac{1}{N! h^{3N}} \prod_i \mathrm{d}^3 p_i\, \mathrm{d}^3 r_i = \frac{1}{N! \lambda_T^{3N}} Q_N(\beta, V)$$

while $Q_N = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \cdots \boldsymbol{r}_N\, \mathrm{e}^{-\beta \sum_{i<j} \phi_{ij}} = \int (\mathrm{d}\boldsymbol{r}) \prod_{i<j} \mathrm{e}^{-\beta \phi_{ij}}$.
For ideal gas, $Q_N = V^N$. The interacting force is graphed: $r^* \sim 1\text{Å}$

$$f_{ij} = e^{-\beta p_{ij}} - 1$$

$$f(r) = \begin{cases} -1, & r \to 0, (\phi \to \infty) \\ 0, & r \to r^* (\phi \to 0) \end{cases}$$

$$Q_N = \int (\mathrm{d}\boldsymbol{r}) \prod_{i<j} (1 + f_{ij}) = \int (\mathbf{d}r) \left( 1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \sum_{i<j} f_{ij} \sum_{i'<j'} f_{i'j'} + \cdots \right)$$

Since $\mathrm{e}^{-\beta\phi(r_0)}/2 \ll 1$,

$$Q_N = \int (\mathrm{d}\boldsymbol{r})(1 + \sum_{i<j} f_{ij}) = V^N + \frac{1}{2} N(N-1) V^{N-2} \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 f_{12},\ \boldsymbol{r}_1 - r_2 = \boldsymbol{r}$$

$$\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 f_{12} = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 f(|\boldsymbol{r}|) \approx V \int \mathrm{d}r f(r)$$

$$Q_N \approx V^N \left( 1 + f \frac{1}{2} (N^2 - N) \right) / V \int \mathrm{d}^3 \boldsymbol{r} f(r) \approx V^N \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} f(r) \right)$$

$$\ln Q_N = N \ln V + \ln \left( 1 + \frac{N^2}{2V} \int \mathrm{d}^3 \boldsymbol{r} f(r) \right)$$

The pressure

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln N_N = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Q_N = \frac{N k_B T}{V} \left[ 1 \underbrace{\boxed{-\frac{N}{2V^2} \int \mathrm{d}^3 r f(\boldsymbol{r})}}_{B_2/N} \right]$$

$$\phi(r) = \begin{cases} \infty, & r < r_0 \\ -p_0 \left( \frac{r_0}{r} \right)^b, & r \geq r_0 \end{cases}$$

$$B_2 = -\frac{N}{2} \int_0^\infty \exp\left( -\frac{-\phi(r)}{k_B T} - 1 \right) r^2\, \mathrm{d}r \approx 2\pi N \left( \frac{r_0^3}{3} - \phi_0 \frac{r_0^3}{3 k_B T} \right) \equiv N_b - \frac{N a}{k_B T}$$

Substitute $B_2$ into $p$

$$p = \frac{Nk_BT}{V}\left(1 + \frac{Nb}{V}\right) - \frac{N^2a}{V^2} \approx \frac{Nk_BT}{V(1 - Nb/V)} - \frac{N^2a}{V^2}$$

Then we arrive at the 范德瓦耳斯 equation

$$\left(p + \frac{N^2a}{V^2}\right)(V - Nb) = Nk_BT \tag{4.9}$$

# Chapter 5 Grand Canonical Ensemble

$(T, \mu, V)$ 不变.

- 与正则系综类似，热库同时也是粒子源.

$$E_T = E_A + E_B,\ N_T = N_A + N_B \tag{5.1}$$

$$\begin{aligned}
\rho_n = \rho_{AN} &= \frac{\Omega_B(N_T - N_A, E_T - E_A)}{\Omega(N_T, E_T)} = \frac{1}{\Omega(N_T, E_T)}\,\mathrm{e}^{\ln \Omega_B(N_T - N_B, E_T - E_B)} \\
&= \frac{\Omega_3(N_T, E_T)}{\Omega(N_T, E_T)} \exp\left[-\frac{\partial \ln \Omega_B(N_T, E_T)}{\partial N_T} N_A - \frac{\partial \ln \Omega_B(N_T, E_T)}{\partial N_T} N_A\right] \\
&= \frac{1}{Z_G}\,\mathrm{e}^{\beta\mu N_A - \beta E_A}
\end{aligned}$$

即 $\rho_{N_A} = \frac{1}{Z_G}\,\mathrm{e}^{-\beta(E_n - \mu_N)}$. The normalization condition

$$\sum_{N=0}^{\infty} \sum_n \rho_{Nn} = 1$$

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \mathrm{e}^{\beta\mu N} \sum_n \mathrm{e}^{-\beta E_N} = \sum_{N=0}^{\infty} \mathrm{e}^{\beta\mu N} Z_N = \mathrm{Tr}\,\mathrm{e}^{-\beta(\hat{H} - \mu N)}$$

while $\mu$ is fermion's erergy.

$$\langle n|\hat{H}|n\rangle = E_n$$

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_G \tag{5.2}$$

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_G \tag{5.3}$$

$$S = o_B(\ln Z_G - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln Z_G - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_G) \tag{5.4}$$

$$F = -k_B T \ln Z_G + k_B T \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln Z_G \tag{5.5}$$

$$\psi = -k_B T \ln Z_G \tag{5.6}$$

- 经典和粒子数涨落 $\sim \frac{1}{\sqrt{N}}$.
- 经典极限 $Z_G = \sum_N \mathrm{e}^{-\alpha N} Z_N$

**Example 5.0.1** (固体表面的吸附率).

$$\theta = \frac{\overline{N}}{N_0},\ N \to \bar{N}$$

$(T, \mu, \nu)$ 单个分子被吸附后的能量降低 $\epsilon_0$.

$$E_N = -\epsilon_0 N$$

$$Z_G = \sum_{N=0}^{N_0} \sum_n \mathrm{e}^{-\alpha N - \beta E_N} = \sum_{N=9}^{N_0} \sum_n \mathrm{e}^{-\alpha N - \beta E_N} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_n \mathrm{e}^{\beta(\beta+\epsilon_0)N}$$

其中 $n$ 表示分子占据 $N$ 个确定吸附中心中的 $N$ 个时的某一特定状态

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

$$Z(G) = \sum_{N=0}^{N_0} \frac{N_0!}{N!(N_0-1)!} \mathrm{e}^{p(\mu+\epsilon_0)N} = (1+x)A^{N_0} = (1+\mathrm{e}^{\beta(\mu+\epsilon_0)})^{N_0}$$

$$\overline{N} = -\frac{\partial}{\partial x} \ln Z_G = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_G\big|_{T_{\beta(\mu+\epsilon_0)}} = N_0 \frac{\partial}{\partial \alpha} \mathrm{e}^{\alpha+\beta_0\epsilon} = \frac{N_0\,\mathrm{e}^{\beta(\mu+\epsilon_0)}}{1+\mathrm{e}^{\beta(\mu+\epsilon_0)}}$$

这里达到平衡态 $\mu = \mu_A = \mu_B$, 这里 $\mu_B$ 可以用理想气体的化学势.

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

$$\theta = \frac{\bar{N}}{N_0} = \frac{ph^3}{ph^3 + (2\pi m)^{3/2} - (k_B T)^{5/2} - \mathrm{e}^{-\epsilon_0/k_B T}}$$

即 $p$ 升高，$\theta$ 升高；$T$ 升高；$\theta$ 下降.

# Chapter 6 Quantum Statistics

- For dimension $d = 3$: Quantum gas could be either boson or fermion
- For dimension $d = 2$: Quantum gas could be either boson, or fermion, or anyon.
- For dimension $d = 1$: The statistic properties are related to interactions.

## 6.1 Bose and Fermi Statistics of free particles under GRSC

The Giant Regular System Comprehensive is

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{s \ N \text{ is fixed}} \mathrm{e}^{-\alpha N - \beta E_s} \tag{6.1}$$

Combine $E_{N_{n_1}} = E_{N_{n_2}} = \ldots = E_N$ together and substitute them into $Z_G$

$$Z_g = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{E_N} \sum_{s(E_{N_s} = E_N)} \mathrm{e}^{-\alpha N - \beta E_{N_s}}$$

For free particles

$$E_N = \sum_{\lambda} a_\lambda \epsilon_\lambda, \quad \text{and} \quad N = \sum_{\lambda} a_\lambda$$

$\epsilon_\lambda$ is the energy of single particle, $a_\lambda$ is the occupation number of $\lambda$ energy level, and $\{a_\lambda\}$ is a distribution of the number of particles after a given $\lambda$. Now, we can sum in partition

$$Z_a = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{E_N} \sum_{\{a_\lambda | \sum_\lambda a\lambda \epsilon_\lambda = E_N\}} W(\{a_\lambda\}) \, \mathrm{e}^{-\sum_\lambda (\alpha + \beta \epsilon_\lambda) a_\lambda} = \sum_{\{a_\lambda\}} W(\{a_\lambda\}) \, \mathrm{e}^{-\sum_\lambda (\alpha + \beta \epsilon_\lambda) a_\lambda}$$

Here, $\{a_\lambda\}$ represent various energy level and particle numbers; $W$ is the micro state number of distributing $\{a_\lambda\}$. Hence

$$Z_a = \sum_{\{a_\lambda\}} \prod_{\lambda} W_\lambda \, \mathrm{e}^{-\alpha a_\lambda - \beta a_\lambda \epsilon_\lambda} = \prod_{\lambda} \left( \sum_{a_\lambda} \right) W_\lambda \, \mathrm{e}^{-\alpha a_\lambda - \beta a_\lambda \epsilon_\lambda}$$

For Fermion, a state can only contain one particle

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

here, $g_\lambda$ is the degeneracy number. For Boson,

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

Substitute $W$ respectively

$$Z_\lambda^{(F)} = \sum_{a_\lambda=0}^{\infty} \frac{g_\lambda!}{a_\lambda!(g_\lambda-1)!} \mathrm{e}^{-(\alpha+\beta\epsilon_\lambda)a_\lambda} = (1+\mathrm{e}^{-\alpha-\beta\epsilon_\lambda})^{-g_\lambda} \tag{6.2}$$

$$Z_\lambda^{(B)} = \sum_{a_\lambda=0}^{\infty} \frac{(g_\lambda+a_\lambda-1)!}{a_\lambda!(g_\lambda-1)!} \mathrm{e}^{-(\alpha+\beta\epsilon_\lambda)a_\lambda} = (1-\mathrm{e}^{-\alpha-\beta\epsilon_\lambda})^{-g_\lambda} \tag{6.3}$$

Combine $Z_\lambda^{(F)}$ and $Z_\lambda^{(B)}$ together,

$$Z_G = \prod_\lambda Z_\lambda = \prod_\lambda (1 \pm \mathrm{e}^{-\alpha-\beta\epsilon_\lambda})^{\pm g_\lambda}$$

$$\ln Z_G = \pm \sum_\lambda g_\lambda \ln(1 \pm \mathrm{e}^{-\alpha-\beta\epsilon_\lambda})$$

Now, calculating the average distribution (assume that $\xi$ is a given energy level)

$$\begin{aligned}\bar{a}_\xi &= \sum_N \sum_n a_\xi \rho_{N\xi} = \frac{1}{Z_G} \sum_{G_\xi} a_\xi W_\xi \,\mathrm{e}^{-(\alpha+\beta\epsilon_\xi)a_\xi} = \frac{1}{Z_\xi} \sum_{a_\xi} a_\xi W_\xi \,\mathrm{e}^{-(\alpha+\beta\epsilon_\xi)a_\xi} \\ &= -\frac{1}{Z_\xi}\frac{\partial}{\partial\alpha} Z_\xi = -\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln Z_\xi = -\frac{\partial}{\partial\alpha}(\pm g_\xi \ln(1 \pm \mathrm{e}^{-\alpha-\beta\epsilon_\xi})) = \frac{g_3}{\mathrm{e}^{\beta(\epsilon_\xi-\mu)\pm 1}}\end{aligned}$$

## 6.2 The Symmetry of Quantum Statistic & Wave Function

For example, a wave function contains $N$-particle

$$\psi(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N)$$

If $\boldsymbol{r}_i \leftrightarrow \boldsymbol{r}_j$, then

$$|\psi(\cdots, \boldsymbol{r}_i, \cdots, \boldsymbol{r}_j, \cdots)|^2 = |\psi(\cdots, \boldsymbol{r}_j, \cdots, \boldsymbol{r}_i, \cdots)|^2$$

then

$$\psi(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_1, \cdots) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha_{12}}\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots)$$

For Fermion, due to paul's principle, $\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_3) = 0$.

$$\lim_{\boldsymbol{r}_2 \to \boldsymbol{r}_1} \psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_3, \cdots) = 0$$

and $\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots) = -\psi(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_1, \cdots)$. Since $\mathrm{e}^{i\pi} = -1$, then $\alpha_{12} = \pi \pm 2n\pi$.
For Boson,

$$\lim_{\boldsymbol{r}_1 \to \boldsymbol{r}_2} \psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots) = \lim_{\boldsymbol{r}2 \to \boldsymbol{r}_1} \psi(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_1, \cdots) = \psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_1, \cdots) \neq 0$$

then we have $\alpha_{12} = \pm 2n\pi$.
In 3D space, rotate the particle $\boldsymbol{r}_2$ rotate around $\boldsymbol{r}_1$ has no topo barrier. $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}2\pi n}$. If n is *odd*, then it's Fermion; or it is Boson.
In the space's dimension greater or equal than 3, only exist Bose or Fermi statistic.

## 6.3 Anyon (任意子), Braid Group (辨子群)

$\tau \in (0, \beta)$, then

$$\rho(x, x'; t) = \int_{(x)}^{(x')} \mathsf{D}x \, \mathrm{e}^{-\mathrm{i} \int_0^\infty \mathrm{d}t \mathcal{L}}$$

where D means integral by all the paths.

In 3D space, path 1 is equivalent to path 2, since it could transform between two paths without break by the propagator; but when the paths are limited with in 2D space, it could not transform from path 1 to path 2 continuously. Now,

$$\mathsf{D}x \to \sum_\alpha \varphi_\alpha \, \mathsf{D}x_\alpha$$

where $\alpha$ is used to label the 有可相互连续互变的等价 in 2D space.. Since the integral is not related to the length of the path, $\varphi_\alpha$ is a phase factor $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta}$, in which $|\varphi_\alpha| = 1$.

If there are $N$ particles in a 2D space, that is

$$R^{2N} = \{\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N\} = M_N(\text{多连通})$$

and there many paths that form different 等价类 $\{\alpha\}$.

For N particles, the process of braiding form group. $B_M(\mathbb{R}^2)$: braid group, for example (2D) [!Figure]

(a) $x_i x_{i+1} = \sigma_i$ (b) $\sigma_i \sigma_{i+1} \sigma_i = \sigma_{i+1} \sigma_i \sigma_{i+1}$. (c) $x_{i+1} x_i = \sigma_i^{-1}$.

then, $\sigma_i \sigma_i^{-1} = 1$. and $\sigma_i \sigma_k = \sigma_k \sigma_i$, where $k \neq i \pm 1$. also 3D. [!Figure] (1) – (3) are the relation that a braid group needs to satisfy.

Non-abelian group.

The expression of Braid group:

$$\varphi_\theta(\sigma_i) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\theta}, \quad (0 \leq \theta < 2\pi)$$

(a) $\theta = 0$, identity rep →Boson

(b) $\theta = \pi$, $Z_L$ rep →Fermion

(c) $\theta =$ rational →Fractional statistics Anyon.

Exchange: $r_i r_{i+1}$, rotate: $r_i r_{i+1} r_i$, then move $r_{i+1} r_i$. That is

$$\varphi_\theta(\sigma_i^{\pm 1}) = \mathrm{e}^{\mp \mathrm{i}\theta} = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{\theta}{\pi}(\pm\pi)} = \exp\left[-\mathrm{i}\frac{\theta}{\pi} \sum_{l<j} \Delta\phi_{lj}\right] \tag{6.4}$$

where, only $\Delta\phi_{i,i+1} = \pm\pi$, and $\Delta\phi_{lj} = 0$.

For normal $\alpha$,

$$\varphi_\theta(\alpha) = \exp\left(-\mathrm{i}\frac{\theta}{\pi} \int \mathrm{d}t \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \sum_{i<j} \phi_{ij}\right) \tag{6.5}$$

(? extra factor $\sum_\alpha \varphi_\alpha \, \mathsf{D}\mathcal{L}$) For the original propagator,

$$K(r't';rt) = \int \mathsf{D}r \exp\left\{ \mathrm{i} \int_t^{t'} \mathrm{d}t \left( \mathcal{L} - \frac{\theta}{\pi} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \sum_{i<j} \phi_{ij} \right) \right\}$$

then

$$\psi(r't') = \int \mathsf{D}r K^{(0)}(r't', rt)\psi(r,t) \tag{6.6}$$

Now, define

$$\tilde{\psi}(rt) = \exp\left\{ -\mathrm{i}\frac{\theta}{\pi} \int_r^{r^0 \mathrm{d}\left(\sum_{i<j}\phi_{ij}\right)} \right\} \psi(r,t) \tag{6.7}$$

where $r^0$ is some ref point. After considering braiding

$$\tilde{\psi}(r't') = \int \mathsf{D}r K(r't', rt)\tilde{\psi}(rt) \tag{6.8}$$

$$\tilde{\psi}(r,t) = \prod_{i<j} \frac{(z_i - z_j)^{\theta/\pi}}{|z_i - z_j|^{\theta/\pi}} \psi(r,t) = \prod_{i<j} (z_i - z_j)^{\theta/\pi} f(\theta, t) \tag{6.9}$$

where $f(\theta)$ is the exchange pair. If the two particles exchanged, then it will lead to a factor

$$(-1)^{\theta/\pi} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{\theta}{\pi}\pi} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta}$$

that is a phase of $\exp\left(\mathrm{i}\frac{\theta}{\pi}\arg(z_i - z_j)\right)$.

### 6.3.1 Non-Abelian Statistics

If the wave function is $s$ order degeneracy at a certain energy level, then for

$$\{\psi_i(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N), \ldots, \psi_s(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N)\}$$

if we switch $\boldsymbol{r}_i \leftrightarrow r_j$, it will lead

$$\psi_a(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_j, \boldsymbol{r}_i, \ldots, \boldsymbol{r}_N) = \sum B_{ab}\psi_b(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_j, \ldots, \boldsymbol{r}_N)$$

where $B_{ab}$ is a matrix. Write it into matrix equation form

$$\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \vdots \\ \psi_s \end{pmatrix}_{\boldsymbol{r}_j, \boldsymbol{r}_i} = \begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} & \cdots & B_{1s} \\ B_{21} & B_{22} & \cdots & B_{2s} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ B_{s1} & B_{s2} & \cdots & B_{ss} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \vdots \\ \psi_s \end{pmatrix}_{\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_j} \tag{6.10}$$

obviously, $B_{ij}B_{jk} \neq B_{jk}B_{ij}$, which is the non-Abelian representation. of braid group. Tops Quan Computational

## 6.4 1D Statistics: Interaction Corresponding

For $N$ particles with $G$ states, how to promote Bose or Fermi Statistics.

$$W_B = \frac{[G+N-1]!}{N!(G-1)!}, \tag{6.11}$$

$$W_F = \frac{G!}{N!(G-1)!}, \tag{6.12}$$

$$\tag{6.13}$$

when $0 \leq s \leq 1$,

$$W_s = \frac{[G+(N-1)(1-S)]!}{N![G-SN-(1-S)]!}$$

For a set of $N$: $\{N_x\}$, existing $\alpha$ to satisfy

$$W = \prod_\alpha \frac{[G_\alpha + N_\alpha - 1 - \sum_{\beta\neq\alpha} S_{\alpha\beta}(N_\alpha - \delta_{\alpha\beta})!]}{N_{\alpha!}[G_\alpha - 1 - \sum_\beta S_{\alpha\beta}(N_\alpha - \delta_\alpha)]!}, \tag{6.14}$$

let $S_\alpha = s\delta_{\alpha\beta}$,

i $S = 0$

$$W_B = \prod_\alpha \frac{(G_\alpha + N_\alpha - 1)!}{N_\alpha(G_\alpha - 1)} \tag{6.15}$$

ii $S = 1$

$$W_F = \prod_\alpha \frac{G_\alpha!}{N_\alpha!(G_\alpha - 1)!} \tag{6.16}$$

**Example 6.4.1.** $\delta$-interaction Boson (Yang-Yang). For 1D, the Hamiltonian is

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

Apply the Periodic Boundary Conditions, we can have the strict solution. Due to the translation conservation, apply the Fourier transformation

$$E = \sum_n K_i^2$$

while the continuous limitation

$$S_{\alpha\beta} \to S(k,k') = \delta(k-k') + \frac{1}{2\pi}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}k}\theta(k-k')$$

that is

$$\frac{\mathrm{d}\theta(k-k')}{\mathrm{d}k} = -\frac{2C}{C^2 + (k-k')^2}$$

where $\theta(k) = -2\tan^{-1}(k/c)$.

(a) When $C \to \infty$, $\theta' = 0$, $S(k,k') = \delta(k-k')$.

(b) When $C \to 0$, then it's ideal boson.

**Example 6.4.2** (Calogero-Sutherlanel model)**.**

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

when $L \to \infty$, the last term becomes $\lambda(\lambda-1)/(x_i - x_j)^2$.

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

when $\lambda = \frac{1}{2}$, it becomes a semion; when $\lambda = 2$, it becomes dual semion.

$$\epsilon(k) = \begin{cases} (k^2 - k_F^2)/\lambda, & |k| < k_F, \\ k^2 - k_F^2, & |k| > k_F \end{cases} \tag{6.17}$$

Now, the partition function becomes

$$Z_G = \prod_k \left(1 + \mathrm{e}^{-\epsilon(k,T)/T}\right) \tag{6.18}$$

# Chapter 7 Phase Transition, Critical Phenomenon & Renormalized Group

## 7.1 Categories of Phase transitions

(a) 1 order: At the phase transition point, the chemical potential of the two phases are equal, but the partial derivation is not equal, that is

$$\mu^a - \mu^b = 0, \quad \text{and} \quad \rho_a \neq \rho_B (= \frac{\partial N}{\partial V}), S^a - S^b = -\left(\frac{\partial \mu^a}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \mu^b}{\partial T}\right)_P \neq 0. \tag{7.1}$$

(b) 2 order: $\Delta\mu = 0$, $\Delta S = 0$, $\Delta\rho = 0$. But the heat capacity $\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}$, expansion factor $\frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial \beta}$, and the compression factor $\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}$ are not continuous. $\Delta C_p \neq 0$, $\Delta$, $\Delta k \neq 0$

(c) 3 order: BEC is advanced (without $K - T$ phane transition, 1 order or $\infty$ order)

## 7.2 Landau 2 order phase transition theory

描述相变：序参量, 对称性破缺
序参量：用于区分两个相不同的物理量. 例如：磁性物质中，有顺磁（磁化强度 $M = 0$），铁磁（磁化强度 $M \neq 0$）.
$M = \sum(-1)^i s_i$
[!Figure] 顺磁 [!Figure] 铁磁 →SU(2) Conservatioin.
随 $T \downarrow$ 的相变，叫自发对称破缺.
自发破缺和序参量

(a) 固液相变，平移不变性用 DLRO 参数表示.

(b) 液体–液晶：转动对称性，密度的各向异性.

(c) 超导 – Normal Metal: 基态粒子数守恒. 序参量：|电子对 (Copper pair)波函数|$^2$.

(d) Boson 超流：$k = 0$ 粒子数守恒 → ODLRO.

(e) 二元合金固体结构相变：晶体点群 $\frac{W_1 - W_2}{W_1 + W_2}$

**Definition 7.2.1** (序参量)**.** 序参量概念也用到一级相变.

气 − 液相变：一级相变，$\rho_{\text{liquid}} - \rho_{\text{gas}} = 0$.
外磁场中的超导 − NM 相变 |超导波函数|$^2$
理想波色紫超流：三级相变. $k = 0$, 波色紫密度.

### 7.2.1 Gingbang-Landau

The Gibbs free energy of Superconductor, as a function of SC order parameter $\psi$.
At the critical point

$$g_s(\psi = 0) = g_n$$

and

$$g_s(\psi) = g_n + A|\psi|^2 + \frac{B}{2}|\psi|^4 + \cdots$$

when $T < T_c$, $g_s < g_n$, and $A(T) < 0$ ($A(T_c) = 0$). then, around $T_c$

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

while $B = \text{Const}$, $B(T) = B(T_c) = B_c$.

$$\frac{\mathrm{d}g_s(\psi)}{\mathrm{d}\psi} = 0, \quad A + B_c|\psi|^2 = 0$$

then we have $|\psi|^2 = -A/B_c$, $g_s = g_n - A^2/2B_c$. On the other hand,

$$g_n - g_s = \mu_0 H_c^2(T)/2$$

around $T_c$,

$$H_c^2(T) = \frac{A^2}{\mu_0 B_c} = \frac{(T_c - T)}{\mu_0 B_c}\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{T=T_c}, \quad H_c \propto T_c - T$$

In Landau's theory, $GL$: $|\psi|^2 = n_s$ should has a space distribution

$$g_s = g_n + A|\psi|^2 + \frac{B}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{2n^*}| - \mathrm{i}\hbar\nabla\psi|^2$$

while $\psi$ is the pairing function. the second term becomes

$$|(\mathrm{i}\hbar\nabla - e^*\boldsymbol{A})\psi|$$

where $e^* = 2e$.

$$\frac{\delta G_s}{\delta\varphi^\alpha} = 0 \Rightarrow \begin{cases} A\psi + B|\psi|^2\psi - \frac{\hbar^2}{2m^*}D^2\psi = 0 \\ \hat{n}\cdot D\psi = 0, \end{cases}$$

Consider weak field $|\boldsymbol{A}\psi| \gg |\Delta\psi|$. Then ignore $\boldsymbol{A}$, $\psi_0 = \sqrt{|A|/B}$. $\psi \sim \psi_0$, $f = \frac{\psi}{/}\psi$, $f^* = f$. then we have

$$-\frac{\hbar^2}{2m_c^* A}\nabla^2 f + f - f^3 = 0.$$

To summarize

$$\begin{cases} \xi^2\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}\xi^2} + f - f^3 = 0 \\ f(0) = 0,\ \frac{\partial f}{\partial z}|_{z\to 0} = 0 \\ f'(\infty) = 1,\ \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{z\to\infty} = 1. \end{cases} \tag{7.2}$$

$$\int_{\infty}^{z} \mathrm{d}x\xi^2\left(\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}z}\right)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left(\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}z}\right) = \int_{\infty}^{z} \mathrm{d}z\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left(\frac{1}{4}f^4 - \frac{1}{2}f^2\right)$$

Expand it

$$\frac{1}{2}\xi^2\left(\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}z}\right)^2 = \frac{1}{4}f^4 - \frac{1}{2}f^2 + \frac{1}{4} = \frac{1}{2}(1-f^2)^2$$

Since $\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}z} > 0$,

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}z} = \frac{1-f^2}{\sqrt{2}\xi(T)}, \quad f = \mathrm{th}\,\frac{z}{\sqrt{2}\xi(T)}$$

where

$$\xi(T) = \frac{\hbar}{[2m^2(T_c - T)\frac{\partial A}{\partial T_c}]^{1/2}} \to \infty, \quad T \to T_c$$

The coherent long wave divergent at the critical point.

## 7.3 Critical Phenomenon and Critical Index

At critical point, $\xi \propto (T_c - T)^{-1/2}$.

Physics parameters behave the dependence of the power function of $\Delta T$ at the critical point, it's the so-called critical phenomenon. The power exponents are the critical exponents. $\alpha$, $\beta$, $\gamma$, $\delta$, $\nu$, $\eta$ stands for different physics parameters.

Since $f$ is the function of $\epsilon = \frac{T-T_c}{T_c}$, that is

$$f(\epsilon) = \epsilon^{\lambda}(1 + B\epsilon^{\lambda}),\ \lambda > 0$$

$\lambda = \lim_{\epsilon\to 0}\frac{\ln f(\epsilon)}{\ln \epsilon}$ is the critical exponent.

(a) $\beta$: The order parameter, which is decided with the change of temperature. $M(T) \propto (T - T_C)^{\beta}$

- Superconductivity: $|\psi| \propto (T - T_c)^{1/2}$
- Gas & liquid phase transition: $\Delta\rho \propto (T_c - T)^{\beta}$, $T \to T_c^-$, $p = p_c$. The order parameter $\sim |T - T_c|^{\beta}$.

(b) The flatness of critical isotherms $\delta$

$$H = M^{\delta}\,\mathrm{sgn}(M) \quad (T \to T_c,\ H \to 0)$$

while

$$(p - p_c) \sim |\rho - \rho_c|^{\delta}\,\mathrm{sgn}(\rho - \rho_c), \quad (T = T_c, p \to p_c) \tag{7.3}$$

$$(H - H_c) \sim |\psi|^{\delta}\ (T = T_c) \tag{7.4}$$

(c) $\chi_0, K_t, \gamma$

$$X_0 = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_T\bigg|_{H\to 0} \text{ Suspetibility, zero field magnetic ratio}$$

$$X_0 \sim (T - T_c)^{-\gamma}$$

$$K_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial \beta}\right)_T \text{ is isotherm compress ratio}$$

$$K_T \sim (T - T_c)^{\gamma},\ (T \to T_c,\ p \to p_c)$$

$$\frac{\partial \text{Order parameter}}{\partial \text{Extra field}}\bigg|_{\text{Extra field}\to 0} \sim (T - T_c)^{-\gamma}$$

is so-called zero-field response.

(d) Heat capacity $\alpha$

- Magnetic: $C_H \sim (T - T_c)^{-\alpha}, H \to 0$
- Liquid: $C_V \sim (T - T_c)^{-\alpha}, T \to T_c, p = p_c$

(e) Correspond length $\nu$ $A(\boldsymbol{r}, t), B(\boldsymbol{r}, t)$

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

is called the correspond function between $A$ and $B$.

$$\langle (S_i - \langle S_i\rangle)(S_j - \langle S_j\rangle)\rangle$$

$A = B, \boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}', t = t'$

$$G(r, t) = \langle (A(\boldsymbol{r}, t) - \langle A\rangle)^2\rangle = \langle A^2(\boldsymbol{r}, t)\rangle - \langle A\rangle^2$$

is called raise and fall.

MFA: $G(r) \sim \frac{1}{r}\,\mathrm{e}^{-r/\xi}$, $\xi$ is called the correspond length. At the critical point, $\xi \sim |T - T_c|^{-\nu}$.

$$f = \mathrm{th}\,\frac{\delta}{\sqrt{2}\xi(T)}, f - 1 \sim \mathrm{e}^{-\frac{\gamma}{\sqrt{2}\xi}}$$

For superconduct G-L equation, $\xi \propto |T - T_c|^{-1/2}, \nu = 1/2$.

But MF estimation some times has difference from the experient result.

(f) Correspond function

$$G(r) \sim r^{-d+2-\eta},\ d = \text{space dimesions}$$

it should be a power law. After taking the Fourier transformation,

$$G(k) \sim k^{\eta-2}$$

- These critical exponents can be measured in experients.
- Since the raises and falls around the critical point is large, it will take longer time to reach equilibrium (临界慢化)
- The accuracy of the measure is not good (P. 480, Lin).

These critical exponents have the relations: scaling law (标度律).

$$\alpha + 2\beta - \gamma = 2 \tag{7.5}$$
$$\gamma = \beta(\delta - 1) \tag{7.6}$$
$$\gamma = \nu(2 - \eta) \tag{7.7}$$
$$\nu d = 2 - \alpha \tag{7.8}$$

There are $6 - 4 = 2$ independent variables. 这些关系与具体的微观细节无关，具有一定的普适性（普适性假设）.
The critical behaviors of the system is determined by two variables: One is the dimension of space $d$, and the dimesion of the order parameter $n$. If $d = n$, the critical phenomenons are included in the same 普适类.
The order parameters of a system can be real number, complex number, or vector. If it's 实数, then $n = 1$; if it's complex number, then $n = 2$. For 3D space vector, $n = 3$.

- $n = 1$, 气液相变密度差二元合金中，占位率差.
- $n = 2$, XY model, wave functions in superflow and superconduct.
- $n = 3$, Heisenberg model

The physics behind 普适性：The correspond length will be infinity at the critial point.

## 7.4 Quantum Phase Transition

Quantum Phase Transition is at the temperature of $T = 0$, the different phases of the system occur phase transition due to the change of some parameter.
For a finite system, assume $H(g)$ is Hamiltonian, $g$ is coupling constant. Usually, $E(g)$ is the smooth function of $g$, means that no phase transition.
Sometimes

$$H = H_0 + gH,$$

where $[H_0, H_1] = 0$. Then, $H_0$, $H_1$ can be diagnosed at the same time, and they have the common eigenfunction

$$E_n = E_n^{(0)} + gE_n^{(1)}$$

$E_0 = E_0^{(0)} - gE_0^{(1)}$, $E_0 = E_1^{(0)} - gE_1^{(1)}$. At $g = g_c$, $E_0(g_c) = E_1(g_c)$, $g_c = \frac{E_1^{(0)} - E_0^{(0)}}{E_0^{(1)} - E_1^{(1)}}$.

$$E_1 = 1 + g3,\ E_0 = 1 + g(-2) \Rightarrow g_c = -\frac{1}{5}$$

Since $[H_0, H_1] \neq 0$. For infinite lattice system, will have the second condition,

1. Simple level crossing: 1st level phase transform
2. The opened $g^a$ is infinite near to zero, then quantum phase transformation will take place. The correction function will have difference on 定性 before and after phase transition.

   The quantum phase transition take place at the energy gap $\Delta \to 0$, or the 元激态 on the basis state.

   $$\Delta \sim J|q - q_c|^{Z\nu}$$

   (a) $k_B T < \Delta$. quantum fluctuanctism will stronger than the heat fluctuanctism. Quantum critical
   (b) $k_B T < \Delta$. quantum fluctuanctism will weaker than the heat fluctuanctism.

## 7.5 Ising Model

Hamiltonian

$$H = -J \sum_{<ij>} S_i^z S_j^z - B \sum_i S_i^z$$

where $S_i^z = \pm\frac{1}{2}\hbar$, $S_i^z \to \sigma_i = \pm 1$

### 7.5.1 Average field approximation

Hamiltonian

$$H = -\sum_i \sigma_i (B = J \sum_\delta S_{i+\delta})$$

Replace $\sigma_{i+\delta}$ with $\bar{\sigma} = \langle \sigma_{i+\delta} \rangle$, $\sum_\delta \bar{\sigma} = z\bar{\sigma}$. Now,

$$H_{MF} = -\sum_i (B + \bar{h})\sigma_i$$

where $\bar{h} = zJ\bar{\sigma}$. Then

$$\begin{aligned} Z_\parallel &= \sum_{\sigma_1} \cdots \sum_{\sigma_N} \exp\left[\sum_i \beta(B + \bar{h})\sigma_i\right] = \sum_{\sigma_1} \exp\left[\beta(B + \bar{h})\sigma_1\right] \sum_{\sigma_2} \exp\left[\beta(B + \bar{h})\sigma_2\right] \\ &= \prod_i \left(\sum_{\sigma_i} \exp \beta(B + \bar{h})\sigma_i\right) = \prod_i \left[\exp \beta(B + \bar{h}) - \exp\left[-\beta(B + \bar{h})\right]\right] = \left[2\,\mathrm{ch}\left(\frac{B + \bar{h}}{k_B T}\right)\right]^N \end{aligned}$$

and

$$F = -k_B T \ln Z_N = -N k_B T \left\{\ln z + \ln \mathrm{ch}\left[\frac{B}{k_B T} + \frac{zJ}{k_B T}\bar{\sigma}\right]\right\}$$

$$M = N\bar{\sigma} = -\frac{\partial F}{\partial B} = N\,\mathrm{th}\left(\frac{B}{k_B T} + \frac{zJ}{k_B T}\bar{\sigma}\right)$$

then we can obtain the expression of $\sigma$ (it's the 自洽方程 of $\sigma$).

- If $B=0$, then $\bar{\sigma}=\mathrm{th}\left(\frac{ZJ}{k_BT}\bar{\sigma}\right)=\mathrm{th}\left(\frac{T_c}{T}\bar{\sigma}\right)$, where $T_c=\frac{ZJ}{k_B}$ Denote $y=\mathrm{th}\left(\frac{T_c}{T}\bar{\sigma}\right)$, $u'=\bar{\sigma}$. Then we can plot $y(\bar{\sigma})$: linear; Also $T>T_c$ and $T<T_c$. $\bar{\sigma}=0$ or $\pm\sigma_0$.

  In another way, $H(-\sigma_i)=H(\sigma_i)$, means $Z_2$ has the symmetry, leads to 自发破缺.

  $\sigma_0=\sigma_0(T)$, $T\sim T_C^-$, $\bar{\sigma}_0\sim 0$.

$$\mathrm{th}\,\frac{T_c}{T}\bar{\sigma}\approx\frac{T_c}{T}\bar{\sigma}-\frac{1}{3}\left(\frac{T_c}{T}\bar{\sigma}\right)^3=\bar{\sigma}$$

  then we obtain $\bar{\sigma}=\sqrt{3}\left(1-\frac{T}{T_c}\right)^{1/2}$, and $M=N\bar{\sigma}\sim(T_c-T)^{1/2}$.

$$C_B=\begin{cases}0, & T\to T_c^+\\ 3Nk_BT_c, & T\to T_c^-\end{cases}$$

  Now $M\sim(T-T_c)^{-1}B$, $\chi=\frac{\partial M}{\partial B}\sim(T-T_c)^{-1}$, $M(T_c,B)\sim B^{1/3}$. $\beta=\frac{1}{2}$, $\alpha=0$, $\gamma=1$, $\delta=3$, $T_c=\frac{zJ}{k_B}$, it's finite.

- If $B\neq 0$, then ...

### 7.5.2 The exact solution of 1D Ising model

The Hamiltonian

$$H=-J\sum_n\sigma_n\sigma_{n+1}-h\sum_n\sigma_n$$

with a 1D chain, or a circle (Periodic Boundary Condition $N+1\equiv 1$)

The partition function is

$$\begin{aligned}Z&=\sum_{\sigma_1,\cdots,\sigma_N}\exp\{K\sum_n\sigma_n\sigma_{n+1}\}\exp\{B\sum_n\sigma_n\}\\&=\sum_{\substack{\{\sigma_n\}\\\{\sigma'_n\}}}\exp\{B\sigma_1\}\delta_{\sigma_1\sigma'_1}\exp\{K\sigma'_1\sigma_2\}\exp\{B\sigma_2\}\delta_{\sigma_2\sigma'_1}\exp\{K\sigma'_2\sigma_3\}\cdots\exp\{B\sigma_N\}\delta_{\sigma_N\sigma'_N}\exp\{K\sigma'_N\sigma_1\}\end{aligned}\tag{7.9}$$

where $K=J/kT$, and $B=h/kT$. We define $(V_1)_{\sigma_i\sigma_j}=\exp(K\sigma_i\sigma_j)$, $\sigma_i=\pm1$, $\sigma_j=\pm1$ stands for two directrions of spins $|\uparrow\rangle$ and $|\downarrow\rangle$, Conduct a $2\times 2$ matrix. Also for $(v_2)_{\sigma_i\sigma_j}=\exp(B\sigma_i)\delta_{\sigma_i\sigma_j}$. The matrix can be expressed as

$$V_1=\begin{pmatrix}\mathrm{e}^K & \mathrm{e}^{-K}\\ \mathrm{e}^{-K} & \mathrm{e}^K\end{pmatrix},\quad\text{and}\quad V_2=\begin{pmatrix}\mathrm{e}^B & 0\\ 0 & \mathrm{e}^{-B}\end{pmatrix}\tag{7.10}$$

so, we can express $Z$ in terms of the elements of matrices

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\substack{\{\sigma_n\}\\ \{\sigma'_n\}}} (V_2)_{\sigma_1\sigma'_1}(V_1)_{\sigma'_1\sigma_2}\cdots(V_2)_{\sigma_N\sigma'_N}(V_1)_{\sigma'_N\sigma_1} \\ &= \mathrm{Tr}(V_2V_1\cdots V_2V_1) = \mathrm{Tr}(V_2V_1)^N = \mathrm{Tr}(V_2V_1^{1/2}V_1^{1/2})^N = \mathrm{Tr}(V_1^{1/2}V_2V_1^{1/2})^N = \mathrm{Tr}\,V^N \end{aligned} \tag{7.11}$$

where

$$V = \begin{pmatrix} \mathrm{e}^{K+B} & \mathrm{e}^{-K} \\ \mathrm{e}^{-K} & \mathrm{e}^{K-B} \end{pmatrix} = \mathrm{e}^{K+B}I + \mathrm{e}^{-K}\sigma_x \tag{7.12}$$

The eigenfunction

$$\det(V-\lambda) = 0,\ \lambda_\pm\,\mathrm{e}^K\,\mathrm{ch}\,B \pm \sqrt{\mathrm{e}^{2K}\,\mathrm{sh}^2\,B + \mathrm{e}^{-2K}} \tag{7.13}$$

Then, the trance to $V^N$ is

$$\mathrm{Tr}(V^N) = \mathrm{Tr}\left[\begin{pmatrix} \lambda_+ & 0 \\ 0 & \lambda_- \end{pmatrix}^N\right] = \lambda_+^N + \lambda_-^N = \lambda_+^N[1+(\lambda^-/\lambda_+)^N] \xrightarrow{N\to\infty} \lambda_+^N \tag{7.14}$$

From the expension of $\lambda_+$, we have

$$f = \frac{F}{N} = -\frac{1}{\beta^N}\ln Z = -\beta^{-1}\ln\lambda_+, \quad M \propto -\frac{\partial f}{\partial h} = \beta^{-1}\frac{\partial \ln\lambda_+}{\beta^{-1}\,\partial B} = \mathrm{sh}\,B(\mathrm{sh}^2\,B + \mathrm{e}^{-4K})^{1/2} \xrightarrow[T>0]{B\to 0} = 0 \tag{7.15}$$

So, at a finite temperature, there's no phase transition, and the mean field $T_c = 2J/k_B$. In summary,

$$T = 0, \quad M = \frac{\mathrm{sh}\,B}{\mathrm{sh}\,B = 1}, \quad T_c = 0 \tag{7.16}$$

### 7.5.3 2D Ising Model

For $2D$ Ising model, $h = 0$ have exact solution. Now the matrix

$$V = \begin{pmatrix} \mathrm{e}^K & \mathrm{e}^{-K} \\ \mathrm{e}^{-K} & \mathrm{e}^K \end{pmatrix} = \mathrm{e}^K I + \mathrm{e}^{-K}\sigma_x = \mathrm{e}^K(I + \mathrm{e}^{-2K}\sigma_x) \tag{7.17}$$

we can define $\mathrm{th}\,a = upe^{-2K}$. Then

$$\exp(a\sigma_x)\left(= \sum_{n=0}\frac{1}{n!}(a\sigma_x)^n\right) = I\,\mathrm{ch}\,a + \sigma_x\,\mathrm{sh}\,a$$

Then, we can define

$$V = A\exp(a\sigma_x) = A\,\mathrm{ch}\,a(I + \mathrm{th}\,a\sigma_x) = A\,\mathrm{ch}\,a(I + \mathrm{e}^{-2k}\sigma_x)$$

And $A$ can be expressed as

$$A = \frac{1}{\mathrm{ch}\,a\sqrt{\mathrm{th}\,a}} = \frac{1}{\sqrt{\mathrm{ch}\,a\,\mathrm{sh}\,a}} = \sqrt{\frac{2}{\mathrm{sh}\,2a}}$$

Since

$$\mathrm{sh}\,2a\,\mathrm{sh}\,2k = 2\,\mathrm{sh}\,a\,\mathrm{ch}\,a\left(\frac{1}{\mathrm{th}\,a} - \mathrm{th}\,a\right) = 2(\mathrm{ch}^2\,a - \mathrm{sh}^2\,a) = 2, \quad \text{then} \quad A = \sqrt{\mathrm{sh}\,2k},\ F = \sqrt{\mathrm{sh}\,2k}\exp(a\sigma_x)$$

We can draw the 2D lattice: $j = (1,2), (2,3), \cdots, (N,1)$.

Consider fixed the $m-th$ column, $V \to V(m,j) = \sqrt{\operatorname{sh} 2k_1}\exp(a\sigma_j^{x(m)})$; The Ising model for this column is

$$H = -J\sum_{m,n}\sigma_{mn}\sigma_{m,n+1} - J_2\sum_{m,n}\sigma_{mn}\sigma_{m+1,n}, \tag{7.18}$$

$$Z = \sum_{\{\sigma_{m,n}\}}\exp\Bigg(\underbrace{K_1\sum_{mn}\sigma_{mn}\sigma_{m,n+1}}_{\prod_j V_1(j,m)} + K_2\sum_{mn}\sigma_m\sigma_n\sigma_{m+1,n}\Bigg) \tag{7.19}$$

and we can define $V_2(m)$

$$V_2(m) \equiv \mathrm{e}^{K_2\sum_j \sigma_{m,j}\sigma_{m+1,j}}V(m) = (\operatorname{sh} 2k_1)^{N/2}\,\mathrm{e}^{K_1\sum_j \sigma_j^{x(m)}} \tag{7.20}$$

In terms of trace

$$Z = \operatorname{Tr}(V_2^{1/2}V_1V_2^{1/2})^M = \operatorname{Tr} V^M,$$

where $V_2$ and $V_2$ are $2M\times 2M$ matrices, and

$$\{\sigma_i^a,\sigma_j^b\} = \delta^{ab}, \quad [\sigma_i^a,\sigma_j^b]_{i\neq j} = 0$$

To make it behaves as fermion, we shall

$$c_j = \exp\left(\pi\,\mathrm{i}\sum_{l=1}^{j-1}\sigma_{l^+}\sigma_{l^-}\right)\sigma_j^- \tag{7.21}$$

$$c_j^+ = \exp\left(\pi\,\mathrm{i}\sum_{l=1}^{j-1}\sigma_{l^+}\sigma_{l^-}\right)\sigma_j^+ \tag{7.22}$$

where $\sigma_i^\pm = \sigma_i^x \pm \mathrm{i}\sigma_i^y$. Then we have

$$\{c_j^+, c_{j'}\} = \delta_{jj'}, \quad c_j^\dagger c_j = \sigma_j^\dagger\sigma_j^- \tag{7.23}$$

which is so-called Jordan-Wigner Transmission. To inverse, we have

$$\sigma_{j^+} = \exp\left(\mathrm{i}\pi\sum_{l=1}^{j-1}c_l^\dagger c_l\right)c_j^\dagger, \quad \sigma_j^- = \exp\left(\mathrm{i}\pi\sum_{l=1}^{j-1}c_l^\dagger c_l\right)c_j \tag{7.24}$$

We make a transformation in $V_1$, and $V_2$

$$(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z) \to (\sigma'_x, \sigma'_y, \sigma'_z) = (-\sigma_z, \sigma_y, \sigma_x) \tag{7.25}$$

i.e., $\sigma_x \sigma_y = \mathrm{i}\sigma_z \to \sigma'_x \sigma'_y = \mathrm{i}\sigma'_z$. Then,

$$V_1 = (\operatorname{sh} 2K_1)^{M/2} \exp\left[-2K_1 \sum_j \left(\sigma_{j^+}\sigma_{j^-} - \frac{1}{2}\right)\right] = (\operatorname{sh} 2k_1)^{M/2} \exp\left[-2K_1 \sum_j \left(c_j^\dagger c_j - \frac{1}{2}\right)\right] \tag{7.26}$$

In $V_2$, make the transformation $\sigma_z \to \sigma_x = \sigma_+ - \sigma_-$, Then

$$V_2 = \exp\left\{K_2 \sum_{j=1}^{M-1} (c_j^\dagger - c_j)(c_{j+1}^\dagger + c_{j+1}) - (-1)^{\hat{n}}(c_M^\dagger - c_M)(c_1^\dagger - c_1)\right\} \tag{7.27}$$

where $\hat{n} = \sum_{l=1}^M c_l^\dagger c_l$. Now,

$$\frac{F}{N} = -\beta^{-1}\left[\ln(2 \operatorname{sh} 2K_1)^{1/2} + \frac{1}{4\pi}\int_{-\pi}^{\pi} \epsilon_q \,\mathrm{d}q\right] \tag{7.28}$$

where

$$\cos \epsilon_q = \operatorname{ch} 2K_2 \operatorname{ch} 2a - \operatorname{sh} 2K \operatorname{sh} 2a \cos q$$

Since $\operatorname{sh} 2a = \operatorname{sh} 2K_2$ is fixed, then $J_1 = J_2$. The critial temperature now satisfies

$$\frac{k_B T_c}{J} \approx 2.7 \neq 0 \tag{7.29}$$

The heat capacity ratio

$$C \propto \ln\left|1 - \frac{T}{T_c}\right|, \tag{7.30}$$

$$M \propto \begin{cases} (1 - T/T_c)^{1/8}, & T < T_C, \\ 0, & T > T_c, \end{cases} \tag{7.31}$$

$$g(r) \sim \begin{cases} (T - T_c)^{1/4} \frac{\mathrm{e}^{-r/3}}{(r/3)^{1/2}}, & T > T_c, \\ (T_c - T)^{1/4} \frac{\mathrm{e}^{-2r/3}}{(r/3)^{1/2}}, & T < T_c, \end{cases} \tag{7.32}$$

$$\chi \sim |t|^{-7/4},\ t = (T - T_c)/T_c\ \xi \sim (T - T_c)^{-1}. \tag{7.33}$$

To compare with the exact solution,

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Exact Solution | $\alpha = 0$ (ln) | $\beta = 1/8$ | $\gamma = 7/4$ | $\nu = 1$ | $\eta = 1/4$ | $\delta = 15$ |
| MF | $\alpha = 0$ (discontinuation) | $\beta = 1/2$ | $\gamma = 1$ | no $\nu$ | no $\eta$ | $\delta = 3$ |

### 7.5.4 1D + 1D dimensional quantum Ising model

Which is so-called the Horizontal field Ising model, in a chain. The Hamiltonian is

$$H = -K\sum_n \sigma_n^z\sigma_{n+1}^z - \boldsymbol{h}\cdot\sum_n \boldsymbol{\sigma}_n \tag{7.34}$$

where $\boldsymbol{h} = (h_x, 0, 0)$, $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$. Obviously, $[\sigma^z, \sigma^x] \neq 0$. We shall prove that *1D + 1D quantum Ising model is equivalent to 2D Ising model.*

*Proof.* Starting from the 0D + 1D single spin model is equivalent to 1D Ising model

$$Z_{1D} \longleftrightarrow \operatorname{Tr} \mathrm{e}^{-H_Q/kT},\ H_Q = -h_x\sigma_x$$

and $M$ site lattice ($K_1$).

$$V = V_1 = \mathrm{e}^{K_1}(1+\mathrm{e}^{-2K_1}\sigma^x) = \sqrt{\frac{M}{\beta h_x}}\left(1+\frac{h_x\beta}{M}\right) \tag{7.35}$$

$$V^M = \left(\frac{M}{\beta h_x}\right)^{M/2}(1+\frac{h_x\beta}{M}\sigma^x)^M = \left(\frac{M}{\beta h_x}\right)^{M/2}(1-\Delta\tau H_Q)^{\beta/\Delta\tau} \xlongequal{\Delta\tau\to 0} \left(\frac{M}{\beta h_x}\right)^{M/2}\mathrm{e}^{-\beta H_Q} \tag{7.36}$$

where $\Delta\tau = \beta/M$. When $M\to\infty$,

$$Z_{1D} = \operatorname{Tr} V^M = \operatorname{Tr}\mathrm{e}^{-\beta H_Q} \tag{7.37}$$

For 2D Ising model, the $n$-th chain

$$V_n(j) = \sqrt{\frac{M}{\beta h_x}}\left(1+\frac{h_x\beta}{M}\sigma_n^x\right), \quad V_n^M = \left(\frac{M}{\beta h_x}\right)^{M/2}\mathrm{e}^{-\beta h_Q(n)} \tag{7.38}$$

Concering the couple between chains,

$$\begin{aligned}\exp\left(K_i\sum_{m,n}\sigma_{m,n}^z\sigma_{m,m-1}\right) &= \prod_m \exp\left(K_2\sum_n \sigma_{m,n}^z\sigma_{m,n+1}^\delta\right)\\ &\approxeq \exp\left(\frac{K_2}{\Delta\tau}\beta\sum_n\sigma_n^z\sigma_{n+1}^z\right) \equiv \exp(\beta K\sum_n\sigma_n^z\sigma_{n+1}^z)\end{aligned}$$

So, we obtain the Horizontal field 2D Ising model

$$H_{2\mathrm{D}} = \left(-K\sum_n\sigma_n^z\sigma_{n+1} - h_x\sum_n\sigma_n^x\right) \tag{7.39}$$

Now, back to the proof. We have $h\Delta\tau = \mathrm{e}^{-2K_2}$, $K\Delta\tau \equiv K_\tau$. At the critial point, $\operatorname{sh} 2K_x \operatorname{sh} 2K_\tau = 1$, or $\frac{2K\Delta\tau}{2h\Delta\tau} = 1$, then we have $K = h$.

$$\begin{cases} K = h, & \text{QCP}\\ K > h, & \text{FM}\\ K < h, & \text{Quantum disorder}\end{cases} \tag{7.40}$$

The Quantum 1 + 1 Ising model (such as 2D) Lagrangian is

$$\psi\bar\psi + \bar\psi\,\partial\bar\psi \tag{7.41}$$

which is very simple, where $\partial = \partial_x - \mathrm{i}\,\partial_y$, $\bar\partial = \partial_x + \mathrm{i}\,\partial_y$, and $\bar\partial\psi = 0$, $\partial\bar\psi = 0$. □

## 7.6 Renormalization Group

**Basic Point**

(a) 作 “粗粒化” 尺度变换，RG is a “half-group” (No inverse element)，找出 RG 规律.

(b) Determine the “fixed-points”, find the fixed-points that concerning to the critial points.

(c) Linearization the RG transformation, determine the critial index.

### 7.6.1 Real space RG

For the Spin model: $d$-space dim. Treat the integral $l^d$ spins as a spin, i.e., for $l = 2$, $d = 2$,

$$\sigma : \begin{bmatrix} \uparrow & \uparrow \\ \uparrow & \uparrow \end{bmatrix} \Longrightarrow \sigma' : \uparrow$$

$\sigma \to \sigma' = \pm 1$. Then the previous $N$ sites becomes current $N = l^{-d} N$ sites.
For the spins, let $l = 2$, $d = 2$.

$$\left( \begin{bmatrix} \uparrow\uparrow \\ \downarrow\downarrow \\ \uparrow\downarrow \\ \downarrow\uparrow \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \uparrow\downarrow \\ \downarrow\uparrow \\ \downarrow\downarrow \\ \downarrow\uparrow \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \downarrow\downarrow \\ \uparrow\uparrow \\ \uparrow\uparrow \\ \downarrow\downarrow \end{bmatrix} \right)$$

At the beginning, $N = 24$, then $N' = 2^{-2} N = 24/4 = 6$.

$$\begin{cases} \begin{bmatrix} -1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & -1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} & \sigma' = 1 \\ \begin{bmatrix} -1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & -1 \end{bmatrix} & \sigma' = -1 \end{cases}$$

Using the decimation (消元法)

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp[-\beta H_N(\sigma_i)] \tag{7.42}$$

to let spins’ degrees of freedom on the the $N - N'$ sites summed, then

$$Z = \sum_{\{\sigma_i'\}} \exp[-\beta H_{N'}(\sigma_i)] = Z \tag{7.43}$$

Assume $H_N$ is a 1D Ising model. $i = 1, 2, \ldots, N$ = 1, 3, 5, . . . , 2, 4, . . . , 6. Then sum all the odd blocks. If the free energies at the critial point are equal in two systems,

$$N' f^{(s)}(t', h') = N f^{(s)}(t, h), \quad N' = N l^{-d}$$

where $t = (T - T_c)/T_c$, and $h$ is the external field.

$$f^{(5)}(t, h) = l^{-d} f^{(5)}(t, h)$$

where $t$, $t'$, $h$, $h'$ are all small. So the linear part

$$t' = l^{y_t} t, \quad h' = l^{y_h} h$$

According to Scaling assumption, $f$ is not sensitive to scaling. $f$ should be a function of the following variables that have no relation $l$

$$\frac{h'}{|t'|^{y_h/y_t}} = \frac{h}{|t|^{y_h/y_t}} = \frac{h}{|t|^{\Delta}}$$

At the same time, to cancel $l^{-d}$, $f^{(s)}$ should have the expression

$$f^{(s)}(t', h') = |t'|^{d/y_t}\tilde{f}(h/|t|^{\Delta}) = l^{-d}|t'|^{d/y_t}\tilde{f}(h/|t|^{\Delta}) = l^{-d}|l^{y_t}t|^{d/y_t}\tilde{f}(h/|t|^{\Delta}) = |t|^{d/y_t}\tilde{f}(h/|t|^{\Delta})$$

If these can be achieved, then

$$\begin{aligned}
C_n &= \frac{\partial^2 f^{(s)}}{\partial t^2} \sim |t|^{-(2-d/y_t)} \Rightarrow \alpha = 2 - \frac{d}{y_t} \\
\frac{M}{N} &= \frac{\partial f^{(s)}}{\partial h} = |t|^{d/y_t}|t|^{-\Delta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}(h/|t|^{\Delta})}\tilde{f}(h/|t|^{\Delta}) \sim |t|^{d/y_t-\Delta} \\
\frac{\partial M}{\partial H} &= \frac{\partial^2 f^{(s)}}{\partial h^2} \sim |t|^{d/y_t-2\Delta}
\end{aligned}$$

where $\beta = \frac{(d-y_h)}{y_t} = 2 - \alpha - \Delta$, $\gamma = \frac{2y_h-d}{y_t} = -(2\alpha - 2\Delta)$, $\gamma = \beta(\delta - 1)$, $\delta = \frac{\Delta}{\beta} = y_h/(\alpha - y_h)$, $\gamma = \beta(\delta - 1)$. The correlation length $\xi' = l^{-1}\xi$. We also want

$$\xi \sim |t|^{-\nu}, \quad \xi^{\nu} \sim |t'|^{-\nu}, \quad l^{-1} = (\xi'/\xi) = (t'/t)^{-\nu}, \quad \nu y_t = 1, \quad \nu = 1/y_t$$

Then, $d \cdot \nu = d/y_t = 2 - \alpha$. The Green function

$$g(r') = \langle \sigma'(\boldsymbol{r}_1')\sigma'(\boldsymbol{r}_2')\rangle \sim r_{12}'^{-(d+2-\eta)},$$
$$g(r) = \langle \sigma(\boldsymbol{r}_1)\sigma(\boldsymbol{r}_2)\rangle \sim r_{12}^{-(d+2-\eta)}$$

So, $\sigma'(\boldsymbol{r}') = l^{(d+2-\eta)/2}\sigma(\boldsymbol{r})$, $\gamma = (1-\eta)^{\nu}$, $\eta = d + 2 - 2y_h$, $\sigma'(\boldsymbol{r}') = l^{y_h}\sigma(\boldsymbol{r})$, i.e., $\sigma$ and $h$ has the same rescaling.

### 7.6.2 Examples: 1D Ising model

**Example 7.6.1** (Exponents (Exact result in *Pathria's book*)).

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp\left[\sum_{i=1}^{N}\left(K_0 + K\sigma_i\sigma_{i+1} + \frac{B}{2}(\sigma_i + \sigma_{i+1})\right)\right]$$

where $K_0 = 0$, $K = \beta J$, $B = \beta h$. Then the exponent

$$\exp[\ldots] = \prod_{j=1}^{N/2}\exp[2K_0 + K(\sigma_{2j-1}\sigma_{2j} + \sigma_{2j}\sigma_{2j+1}) + \frac{1}{2}B(\sigma_{2j-1} + 2\sigma_{2j} + \sigma_{2j+1})]$$

where $\sigma_{2j} = \pm 1$. Then sum over $\sigma_{2j}$

$$\begin{aligned}
&\prod_{j=1}^{N/2}\left\{\exp\left[2K_0 + K(\sigma_{2j-1} + \sigma_{2j+1}) + \frac{1}{2}B(\sigma_{2j-1} + \sigma_{2j+1} + 2)\right] + \exp\left[2K_0 - K(\sigma_{2j} + \sigma_{2j+1}) + \frac{1}{2}B(\sigma_{2j-1} + \sigma_{2j+1} - 2)\right.\right. \\
&= \prod_{j=1}^{N/2}\exp\left[2K_0 + \frac{1}{2}B(\sigma_{2j-1} + \sigma_{2j+1})\right] \cdot 2\,\mathrm{ch}(K(\sigma_{2j-1} + \sigma_{2j+1}) + 3)
\end{aligned}$$

Do the transformation $\sigma_{2j+1}$, $j = 0, 1, 2, \ldots \longrightarrow \sigma'_j$.

$$Z = \sum_{\{\sigma'_j\}} \prod_{j=1}^{N/2} \exp(2K_2) 2\,\mathrm{ch}(K(\sigma'_j + \sigma_{j+1'}) + B) \exp\left[\frac{1}{2} B(\sigma'_j + \sigma'_{j+1})\right]$$

If we require $Z$ is still Ising model, then

$$Z = \sum_{\{\sigma'_j\}} \exp\left\{\sum_{j=1}^{N/2}\left[K'_0 + K'\sigma'_j\sigma'_{j+1} + \frac{1}{2}B'(\sigma'_j + \sigma'_{j+1})\right]\right\}$$

What are $K'_0$, $K'$, and $B'$?

(a) $\sigma'_j = \sigma'_{j+1} = 1$

$$\exp(K'_0 + K' + B') = \exp(2K_0 + B) 2\,\mathrm{ch}(2K + B)$$

(b) $\sigma'_j = \sigma'_{j+1} = -1$

$$\exp(K'_0 + K' - B') = \exp(2K_0 - B) 2\,\mathrm{ch}(-2K + B)$$

(c) $\sigma'_j = \sigma'_{j+1} = \pm 1$

$$\exp(K'_0 - K') = \exp(2K_0) 2\,\mathrm{ch}\, B$$

Define $\exp(K'_0) = \alpha$, $\exp K' = y$, $\exp B' = z$. Then,

$$\begin{aligned}
xyz &= 2\exp(2K_0 + B)\,\mathrm{ch}(2K + B) \\
xy/2 &= 2\exp(2K_0 - B)\,\mathrm{ch}(-2K + B) \\
x/2 &= 2\exp(2K_0)\,\mathrm{ch}\, B \\
\mathrm{e}^{K'_0} &= x = 2\,\mathrm{e}^{2K_0}[\mathrm{ch}(2K + B)\,\mathrm{ch}(2K - B)\,\mathrm{ch}^2 B]^{1/4} \\
\mathrm{e}^{K'} &= y = [\mathrm{ch}(2K + B)\,\mathrm{ch}(2K - B)/\mathrm{ch}^2 B]^{1/4}, \\
\mathrm{e}^{B'} &= z = \mathrm{e}^{B}[\mathrm{ch}(2K + B)/\mathrm{ch}(2K - B)]^{1/2}
\end{aligned}$$

Starting at

$$Z_N(K, B) = \mathrm{e}^{N'K'_0} Z_{N'}(K', B')$$

where $K_0 = 0$.

$$K' = \frac{1}{4}\ln[\mathrm{ch}(2K + B)\,\mathrm{ch}(2K - B)] - \frac{1}{2}\ln \mathrm{ch}\, B \equiv R_K(K, B), \tag{7.44}$$

$$B' = B + \frac{1}{2}\ln[\mathrm{ch}(2K + B)/\mathrm{ch}(2K - B)] \equiv R_B(K, B) \tag{7.45}$$

which is so-called RG equations.
At the fixed points

$$R_K(K^*, B) = K^*, \quad R_B(K^*, B^*) = B^*$$

When $K^* = 0$, for any $B$, it is fixed point. The zero-interaction or $T \to \infty$. For another, $K^* \to \infty$, $B^* = 0$. Let $h = 0$, then $T \to 0$.

Around the fixed point of $T \to 0$,

$$K' = \frac{1}{2}\ln \operatorname{ch} 2K \approxeq \frac{1}{2}\ln e^{2K}/2 = K - \frac{1}{2}\ln 2,$$
$$B' \approxeq B + \frac{1}{2}\ln \mathrm{e}^{2B} = 2B$$

Define $t = \exp(-\beta K)$, for $p > 0$. Then $t^* = 0$, $t' = 2^{p/2}t$. So, $l = 2$, $y_t = p/2$, $B' = 2B$, $y_h = 1$ $\alpha = 2 - 2/p$, $\beta = 0$, $\gamma = 2/p$, $\delta = \infty$, $\eta = 1$.

For normal situation, we can expand linearly at the fixed point to get the Linearization RG. For $n$ coupling constants, apply decimation

$$N' = l^{-d}N, \quad \xi' = l^{-1}\xi, \quad l = 1,$$

For the vector $\boldsymbol{K}$

$$\boldsymbol{K}' = R_l(\boldsymbol{K}), \quad \boldsymbol{k}^{(n)} = R_l(\boldsymbol{K}^{(n-1)}) = \cdots = R_l^n(\boldsymbol{K}^{(0)})$$

when $n = 0$, $\boldsymbol{K}^{(0)} = \boldsymbol{K}$. Singular part of free energy per site

$$f_s^{(n)} = l^{nd} f_s^{(n)}$$

Now, the fixed point

$$R_l(\boldsymbol{K}^*) = \boldsymbol{K}^*, \quad \xi(K^*) = l^{-1}\xi(K^*)$$

then $\xi(\boldsymbol{K}^*) = 0$, or $\infty$. $P_\xi \sim \hbar \to P_\xi \to \infty$.

- $\xi(\boldsymbol{K}^*) = 0$, $P - \xi \to \infty$, is so-called "UV" fixed point, high energy.
- $\xi(\boldsymbol{K}^*) = \infty$, $P - \xi \to 0$, is so-called "inferred" fixed point, low energy.

Around $K^*$,

$$K = K^* + \delta K, \quad K' = K^* + \delta K' = R_l(K^* + \delta K), \quad \delta K' = R_l(K^* + \delta K) - K^* \tag{7.46}$$

Since $\delta K$ and $\delta k'$ are small,

$$\delta K'_a = \left(\frac{\mathrm{d}R_l}{\mathrm{d}K'}\bigg|_{K'=K*}\right)_{ab}, \quad \delta K_b = (A_l^*)_{ab}\delta K_b$$

where $A_l^*$ is the matrix that linearized from $R_l^*$. We can diagonalize $A_l^*$, then get the eigenvalues $\lambda_i$, and the eigenstates $\phi_i$

$$\delta K = \sum_i u_i\phi_i, \quad \delta L' = \sum_i u_i A_l^*\phi_i = \sum_i u_i\lambda_i\phi_i = \sum_i u_i'\phi_i$$

In a series of transformations, we have

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

(a) If $\lambda_i > 1$, then $u_i \uparrow a = n$ gets more important. We call $u_i$ is relevant variabl. $\delta K'$ get more and more, and $K'$ gets far away from $K*$, then $K^*$ is unstable fixed point.

(b) If $\lambda < 1$, then $u_i$ is irrelevant variable, $K^*$ is stable fixed point.

(c) If $\lambda = 1$, then marginae variable logarithmic.

## 7.7 Numerical Renormalized Group & DMRG

### 7.7.1 Momentum space renormalization

For point-particle

$$[x, p] \sim \hbar, \tag{7.47}$$

when $p \to \infty$, then $\lambda \propto \frac{1}{p}$, i.e., *UV radiation.* The divergency (Singularity) need to be excluded[1], then an offsetting term will be added for renormalization.
In momentum space, the "scaling" invariance ($\xi = 0$, $\xi \to \infty$). The fixed point of $\xi = 0$ ($p \to \infty$, the fixed point of UV).
For the condensed matter, since $a =$ finite, there is a "natural" cut-off, so we do not care about UV, but the infrared divergence ($p \sim \frac{1}{L}$), i.e., we consider the infrared fixed point $\xi \to \infty$.

### 7.7.2 Wilson's N.R.G.

The basic concept of RG is, keep the states around the *fixed point*, i.e., integrate or sum to "cancel" the unimportant states.
In the condensed matter, the important states include 1. the basic states, 2. low-energy excited states. Wilson

1. Exactly diagonalize the $L$-sites subsystems (with Hamiltonian $H_L$) in a lattice system, with the observable variables $A_L$.
2. After being exact diagonalied, take $n$ lowest energies $E_i$ and corresponging eigenstates $\psi_i$, ($i = 1, 2, \ldots, m$).
3. Define $O_L = (\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_m)$, $\bar{H}_L = O_L^\dagger H_L O_L \xlongequal{\text{diagonalization}} \begin{pmatrix} E_1 & & \\ & \ddots & \\ & & E_m \end{pmatrix}$, similarly, $\bar{A}_L = O_L^\dagger A_L O_L = (\bar{A}_{ij})_{m\times m}$.
4. Add a site, then $\bar{H}_L \to H_{L+1}$ to reconstruct the interaction between $L$ sites and the particles on the external site.
5. Repeat the 4 steps for $H_{L+1}$, then $m \to Sm$.

### 7.7.3 Eigenstates of the $\psi_i = 1, m, L$-site system

S. White: Enlarge the system first, and add the boundary condition to the enlarged system, which has less effect to the original system. Then, project to the original system. For non-interaction, the effect is pretty good.

[1] Normalization in QFT (actually, we cconsider QED).

But for the system with interaction, the result of the projection is

$$|\Psi_{Sb}\rangle \begin{array}{l} \to |\Psi_L^{(1)}\rangle \\ \to |\Psi_L^{(2)}\rangle \end{array}, \quad \text{multiple numbers}$$

and $|\Psi_L^{(-)}\rangle$ is the most proper one. When executing the caclculation,

(a) Construct a basic state number and a superblock which needs exceed $m$ but also small enough for exact diagonalization.

(b) Exactly diagnose the superblock, and take the lowest eigenstate ($m$)

(c) These states use system Sb basic state $|i\rangle$ and $CSb|j\rangle$

$$|\psi\rangle = \sum_{ij} \psi_{ij}|i\rangle|j\rangle$$

then project to the reduced density matrix of the sysbem Sb

$$\rho_{ii'} = \sum_{j(\text{environment})} |\psi\rangle\langle\psi|$$

where $\operatorname{Tr}\rho = 1$, then we can diagonalize $\rho$, the eigenvalues $W_\alpha \geq 0$, and $\sum_\alpha w_\alpha = 1$, and the eigenstates $|u^\alpha\rangle$.

(d) If $\alpha = 1, \ldots, s$, then

i. If $s \leq m$, then keep all the states;

ii. If $s > m$, them keep the $n$ maximum states of $w^\alpha$ in the $s$ states.

**Example 7.7.1.** 1D spin $1/2$ AFM Heisenberg model

$$H = \sum_i \boldsymbol{S}_i \boldsymbol{S}_{i+1}, \quad \text{let} \quad m = S, S^z_{\text{tot}} = 0$$

the so-called antiferromagnetic model.

(a) $L = 4$, the Superblock

contains $B_L$, $S_L$, $S_R$, $B_R$ respectively in the figure, and

$$\begin{aligned}
&H_{B_L} = H_{S_L} = H_{S_R} = H_{B_R} = 0 \\
&S^z_{B_L} = S^z_{S_L} = S^z_{S_R} = S^z_{B_L} = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix} \\
&S^+_{B_L} = S^+_{S_L} = S^+_{S_R} = S^+_{B_L} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \\
&S^-_{B_L} = \cdots = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

The 4 blocks, to keep $S^z_{\text{tot}} = 0$, there are 6 states

$$\begin{pmatrix}
\left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle \\
\left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle \\
\left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle \\
\left|-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle \\
\left|-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle \\
\left|-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle
\end{pmatrix}$$

then, the Hamiltonian

$$\hat{H} = \boldsymbol{S}_{B_L} \cdot \boldsymbol{S}_{S_L} + \boldsymbol{S}_{S_L} \cdot \boldsymbol{S}_{S_R} + \boldsymbol{S}_{S_R} \cdot \boldsymbol{S}_{B_R} = \begin{pmatrix}
\frac{1}{4} & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
\frac{1}{2} & -\frac{3}{4} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\
0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{4} & 0 & \frac{1}{2} & 0 \\
0 & \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{4} & \frac{1}{2} & 0 \\
0 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{4} & \frac{1}{2} \\
0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2}
\end{pmatrix}$$

The eigenvector

$$|\psi\rangle = (0.149429, -0.557678, 0.408248, -0.557678, -.149427)^{\mathsf{T}} = \psi_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\frac{1}{2}-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} + \cdots$$

and the density matrix element

$$\rho_{i_1,i_2,i_1',i_2'} = \sum_{j_1 j_2} \psi_{i_1 i_2 j_1 j_2} \psi_{j_1 j_2 i_1' i_2'}$$

from the basis

$$\{|i_1, i_2\rangle\} = \{(1/2, 1/2), (1/2, -1/2), (-1/2, 1/2), (-1/2, -1/2)\}$$

the density matrix is

$$\rho = \begin{pmatrix}
-0.022329 & 0 & 0 & 0 \\
0 & -0.477671 & 0.455342 & 0 \\
0 & 0.455342 & -0.477671 & 0 \\
0 & 0 & 0 & -0.022329
\end{pmatrix}.$$

Diagonalize $\rho$

$$W = (0.022329, 0.933013, 0.022329, 0.022329)$$

$$u^1 = (1,0,0,0)^\mathsf{T}, u^2 = (0, \sqrt{2}/2, -\sqrt{2}/2, 0)^\mathsf{T}, u^3 = (0, \sqrt{2}/2, \sqrt{2}/2, 0)^\mathsf{T}, u^4 = (0,0,0,1)^\mathsf{T}$$

$S = 4 \times 5$ matrix.

(b) $L = 2$.

## 7.8 K-T Phase Transition

The spin on a 2D plane

$$\boldsymbol{S} = (S_x, S_y), \quad \text{and} \quad \mathcal{H} = -J' \sum_{\langle ij \rangle} \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j = -\underbrace{J'S^2}_{J} \sum_{\langle ij \rangle} \cos(\theta_i - \theta_j) \tag{7.48}$$

i.e., $X - Y$ model.

The partition function

$$Z = \operatorname{Tr} \mathrm{e}^{-\beta H} = \int_0^{2\pi} \prod_i \frac{\mathrm{d}\theta_i}{2\pi} \mathrm{e}^{-\beta H(\theta_i)} \xlongequal{T \gg J/k_B} \int_0^{2\pi} \prod \frac{\mathrm{d}\theta_i}{2\pi} \prod_{\langle ij \rangle} (1 + \beta J \cos(\theta_i - \theta_j) + \mathcal{O}(\beta J)^2) \tag{7.49}$$

Therefore

$$\begin{aligned} \langle \boldsymbol{S}_0 \cdot \boldsymbol{S}_1 \rangle &= S^2 \int_0^{2\pi} \prod_i \frac{\mathrm{d}\theta}{2\pi} \prod_{\langle ij \rangle} (1 + \beta J \cos(\theta_i - \theta_j)) \cos(\theta_0 - \theta_i) \sim \left( \frac{\beta J}{2} \right)^{|\boldsymbol{r}|} \\ &= \exp\left( -\ln \left| \left( \frac{2}{\beta J} \right)^{|\boldsymbol{r}|} \right| \right) \equiv \exp\left( -\frac{|\boldsymbol{r}|}{\xi} \right) \end{aligned} \tag{7.50}$$

where $\xi^{-1} = \ln \frac{2}{\beta J}$. The exponential state stands for the disorder. This is so-called the *High-temperature expansion.*

For *Low-temperature expansion*, $\beta J \geq 1$. It should near a ferronmagnetic state, so $\theta_i - \theta_j \ll 1$, $\cos(\theta_i - \theta_j) = 1 - \frac{1}{2}(\theta_i - \theta_j)^2$.

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

At the continuous limit

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

where $\beta E_0 = 2\beta J L^2/a^2$, $\langle \cos(\theta_0 - \theta_1) \rangle \sim |\boldsymbol{r}/a|^{-1/(2\pi\beta J)}$. It is power low decay, we call it *Quasi-long order*, or *algebric*, or *long range order.*

Take a peek $\frac{\delta H}{\delta \theta} = 0$, then,

$$-(\nabla \theta)^2 = \theta \nabla^2 \theta - \nabla(\theta \nabla \theta)$$

we have $\nabla^2 \theta = 0$.

(a) $\theta = \text{Const}$

(b) $\nabla\theta = \left(-\frac{y}{r^2}, \frac{x}{r^2}\right)$, $\theta = \arctan(\frac{y}{x})$, which satisfies $\oint \nabla\theta \, \mathrm{d}\boldsymbol{r} = 2\pi$

(c) Common solution: $\oint \nabla\theta \, \mathrm{d}\boldsymbol{l} = 2\pi n$

The Hamiltonian

$$H = -\theta\nabla^2\theta \to (\nabla\theta)^2$$

where

$$\nabla\theta \cdot \nabla\theta = \frac{x^2+y^2}{r^4} = \frac{1}{r^2}$$

Then, the integral

$$\frac{J}{2}\int \mathrm{d}^2\boldsymbol{r}(\nabla\theta)^2 - E_0 = \frac{J}{2}\int_a^L r\,\mathrm{d}r \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\theta \frac{1}{r^2} = J\pi \ln\frac{L}{a}$$

This kind of solution is a high-energy excitation at $T = 0$.

Consider a pair of vertices: $\theta_1 - \theta_2 \approxeq 0$, $|\boldsymbol{r}_{12} \to \infty|$ with finite energy.

$$\begin{aligned} E_{\text{vortex-pair}} &= \int \mathrm{d}^2\boldsymbol{r}[(\nabla\theta_1)^2 + (\nabla\theta_2)^2] \approxeq \int_{\text{core}} \mathrm{d}^2\boldsymbol{r}(\nabla\theta_1)^2 \int_{\text{core}} \mathrm{d}^2\boldsymbol{r}(\nabla\theta_2)^2 \\ &= \int_a^R r\,\mathrm{d}r(\nabla\theta_1)^2\,\mathrm{d}\theta + \int_a^R r\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}\theta(\nabla\theta_2)^2 = 2E_{\text{core}} + 2J\pi\ln\frac{R}{a} \end{aligned}$$

The 2D Column gas

$$F = -\frac{\partial E}{\partial R} = -\frac{1}{R}$$

At a finite temperature, a vortex's square proportion to $a^2$. In a square of $L^2$, there can be around $L^2/a^2$ positions of vortices. The entropy

$$S = \ln\left(\frac{L^2}{a^2}\right)$$

then, the free energy of a vortex is

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

If $J\pi - 2/\beta < 0$, then a single vortex can escape from the vortex-pair; and take a phase transition to becomes favorable. The critical temperature $T_c = J\pi/2k_B$.

# Chapter 8 Non-equilibirum Statistic Physics

## 8.1 Boltzmann integral ODE

At the equilibirum state, we have a distribution function, aka a function of the energy that independent from the time

$$f_0 = f_0(\boldsymbol{r}) = f_0(E) \tag{8.1}$$

which only depends on $r$ and $E$.

$$f_0 = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta E} \pm 1} \xrightarrow{Non-equilibirum} f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t) \tag{8.2}$$

This is the Boltzmann equation for the classical short-term interaction thin gas.

(a) Classical: $\lambda_T \ll |\overline{\delta r}|$, $\lambda_T = \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}}$ is the high-temperature wavelength. The gas under the standard state ($0\,^\circ\mathrm{C}$, $1\,\mathrm{atm}$). For the Argon: $n = 2.7 \times 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$, $m \approx 6.7 \times 10^{-23}\,\mathrm{g}$. Then

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \sim 0.17 \times 10^{-8}\,\mathrm{cm}, \quad \text{and} \quad \frac{\overline{\delta r}}{\lambda_T} \approxeq 190.$$

(b) Thin and Short-term force $\overline{\delta r} \gg d$. Most of the gas molecules are free most time. Separate the "hit" and the "motion": There is no motion when hitting, or there will be no hitting when moving.

$$\overline{\delta r} \approxeq 3.3 \times 10^{-7}\,\mathrm{cm}, \quad m \sim 6.7 \times 10^{-23}\,\mathrm{g}, \quad \lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \approxeq 0.17 \times 10^{-8}\,\mathrm{cm}$$

(c) Three-body hitting can be omitted

Taking another simplification

i. Omit the structure of molecules, take the rigid-sphere model to instead the Van der Waals force.

ii. There's no relation between the velocities of two hitting molecules.

To derive the evolution of $f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)$

$$f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{v}$$

is the average number of moleculese around the volume unit in the phase $(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v})$. From $t \to t + \mathrm{d}t$

$$\frac{1}{\mathrm{d}t}[f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t + \mathrm{d}t) - f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t + \mathrm{d}t)]\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{v} = \frac{\partial f}{\partial t}\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{v}$$

where $\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_d + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c$: d stands for the drift, and c stands for the collision.

### 8.1.1 Derivation of the drift term

Since

$$\mathrm{d}f = [f(\boldsymbol{r} + \dot{\boldsymbol{r}}\,\mathrm{d}t, \boldsymbol{v} + d\boldsymbol{v}, t + \mathrm{d}t) - f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)]\,\mathrm{d}t = 0$$

then,

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_d + \sum_i \left(\dot{x}_i \frac{\partial f}{\partial \dot{x}_i} + \dot{v}_i \frac{\partial f}{\partial v_i}\right) = 0$$

So, the drift term

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_d = -\boldsymbol{r} \cdot \frac{\partial f}{\partial r} - \boldsymbol{r} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}} = -\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}} \boldsymbol{r} f - \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{v}} \boldsymbol{v} f$$

### 8.1.2 Derivation of the collision term

To derive the collision term, consider the collision between two particles

$$m_1 \boldsymbol{v}_1 + m_2 \boldsymbol{v}_2 = m_1 \boldsymbol{v}_1' + m_2 \boldsymbol{v}_2'$$
$$\frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \frac{1}{2} m_1 v_1'^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2'^2$$

Since at the normal dirction, $v_{1_\perp}' = v_{1_\perp}$. Then the bound condition

$$\boldsymbol{v}_1' - \boldsymbol{v}_1 = \lambda_1 \boldsymbol{n}, \quad \text{and} \quad \boldsymbol{v}_2' - \boldsymbol{v}_2 = \lambda_2 \boldsymbol{n}$$

For a given $\boldsymbol{n}$, we can solve

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

Then, we have

$$\boldsymbol{v}_2' - \boldsymbol{v}_1' = \boldsymbol{v}_2 - \boldsymbol{v}_1' - 2[(\boldsymbol{v}_2 - \boldsymbol{v}_1) \cdot \boldsymbol{n}]\boldsymbol{n}, \quad (\boldsymbol{v}_2' - \boldsymbol{v}_1')^2 = (\boldsymbol{v}_2 - \boldsymbol{v}_1)^2, \quad v_{12}'^2 = v_{12}^2.$$

To calculate $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c$

$$f_i = f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}_i, t), \quad f_i'(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}_i', t)$$

$\Delta f_1^{(t)}$ is the collision in the $\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$ space during the $\mathrm{d}t$ time. Then,

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_c \mathrm{d}t\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_1 = \Delta f_1^{(+)} - \Delta f_1^{(-)}$$

When the two molecules collide, if collide with the $m_2$ molecule with the centre of $\boldsymbol{r}_2$ within the volume unit of $\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_2$, then, the collision direction will be limited in the cubic angle $\mathrm{d}\Omega$ with the normal vector $\boldsymbol{n}$. Then, it must be limited in a cylinder with height $v_{12}\cos\theta\,\mathrm{d}t$ and with the lower square $r_{12}^2\,\mathrm{d}\Omega$. The volume of the cylinder is $r_{12}^2\,\mathrm{d}\Omega v_{12}\cos\theta\,\mathrm{d}t$, where includes the number of molecules with $\mathrm{d}^3 v_{12}$

$$(f_2\,\mathrm{d}^3 r_2) r_{12} I^2\,\mathrm{d}\Omega v_{12}\cos\theta\,\mathrm{d}t$$

Multiply the number of molecules $m$

$$(f_1 \,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{v}_1)(f_2\,\mathrm{d}^3 r_2) r_{12}\,\mathrm{d}\Omega v_{12}\cos\theta\,\mathrm{d}t$$

equal to the number of collisions between molecules in $\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{v}_1$ and molecules in $\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_2$ within the $\mathrm{d}\Omega$ direction during time $\mathrm{d}t$ is equal to the number of collisions between molecules in $\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{v}_1$ and molecules in $\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_2$ within the domega direction.
$\delta f_1^{(-)}$ enable the decrease of molecules within $\mathrm{d}^3\boldsymbol{v}_1$: $(\boldsymbol{v}_1, \boldsymbol{v}_2) \to (\boldsymbol{v}_1', \boldsymbol{v}_2')$

$$\delta f_1^{(+)} = \left[f_1' f_2' \lambda_{12}'\,\mathrm{d}\Omega'\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{v}_2'\right]\mathrm{d}t\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_1\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{v}_1'$$

with $(\boldsymbol{v}_1', \boldsymbol{v}_2', -\boldsymbol{n}) \to (\boldsymbol{v}_1, \boldsymbol{v}_2)$, and the transformation

$$\mathrm{d}^3\boldsymbol{v}_1'\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{v}_2' = \mathrm{d}^3 v_1\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{v}_2 \begin{vmatrix} \frac{\partial v_1}{\partial v_1'} & \frac{\partial v_2}{\partial v_1'} \\ \frac{\partial v_1}{\partial v_2'} & \frac{\partial v_2}{\partial v_2'} \end{vmatrix}.$$

Then,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c \mathrm{d}t\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_1\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{v}_1 = \Delta f_1^{(+)} - \Delta f_1^{(-)} = \int \left[(f_1' f_2' - f_1 f_2)\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{v}_2 \lambda_{12}\,\mathrm{d}\Omega\right]\mathrm{d}t\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{v}_1\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{v}_1$$

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

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v}\cdot\left(\frac{\partial f}{\partial r}\right) + \boldsymbol{g}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}} = \int (f_v' f_w' - f_v f_w)\lambda\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{\omega}\,\mathrm{d}\Omega$$

## 8.2 $H$-theomre, $H$-function and entropy

The Entropy

$$S = -\sum_i p_i \ln p_i \tag{8.3}$$

The $H$-function

$$H = \int f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)\ln f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{v}\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{8.4}$$

The gas at the equilibirum state

$$n = N/V$$

The Maxwell distribution

$$f = n\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \tag{8.5}$$

Then, the $H$-function becomes

$$H = \int f\left[\ln n + \frac{3}{2}\ln\frac{m}{2\pi k_B T} - \frac{mv^2}{2k_B T}\right]\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{v} \tag{8.6}$$

where the integral

$$\int f\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{v} = n, \quad \frac{1}{n}\int \frac{mv^2}{2} f\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{v} = \frac{3}{2}k_B T$$

The entropy of single-atom ideal gas

$$S = Nk_B\left[\ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}\ln T + \frac{5}{2} + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi mk_B}{h^2}\right)\right] = -k_B H + C$$

Use the Boltzmann equation to derive the $H$-theorem

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T} \leq 0 \tag{8.7}$$

The time derivative to $H$

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T} &= \int\left(\frac{\partial f}{\partial t}\ln F + f\cdot\frac{1}{f}\right)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{v} = \int(1+\ln f)\frac{\partial f}{\partial t}\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{v}\\ &= -\int(1+\ln f)\left(\boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}}\right)\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{v} - \int(1+\ln f)(\boldsymbol{q}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}})\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{v} - \int(1+\ln f)(f_1f_2 - f_1'f_2')\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{v}\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{v}'\Lambda\,\mathrm{d}\Omega\end{aligned}$$

The first term

$$\nabla\cdot(\boldsymbol{v}f\ln f) = \boldsymbol{v}(1+\ln f)\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}}$$

$$\int\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}\nabla\cdot(\boldsymbol{v}f\ln f) = \oiint\boldsymbol{n}\cdot(\boldsymbol{v}f - \ln f)\,\mathrm{d}\Sigma = 0$$

The second term $\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{v}}\boldsymbol{q} = 0$

$$\int\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{v}}\boldsymbol{q}f\ln f\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{v} = \oiint\mathrm{d}\boldsymbol{S}_v\cdot\boldsymbol{q}f\ln f$$

when $v\to\infty$, $f(v)\big|_{v\to\infty} = 0$. The third term: $1\leftrightarrow 2$,

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T} = -\int(1+\ln f_2)(f_1f_2 - f_1'f_2')\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{v}_1\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}_2\Lambda\,\mathrm{d}\omega\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{r}$$

Combine and then half

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{2}\int(2+\ln(f_1f_2))(f_1f_2 - f_1'f_2')\,\mathrm{d}(\cdots)$$

$v_{1,2}'\leftrightarrow v_{1,2}$, we have

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{2}\int(2+\ln(f_2'f_1;))(f_1'f_2' - f_1f_2)\,\mathrm{d}(\cdots) = -\frac{1}{4}\underbrace{\Big(\ln(f_1f_2) - \ln(f_1'f_2^2)\Big)(f_1f_1 - f_1'f_2')\,\mathrm{d}(\cdots)}_{\geq 0}$$

Then, $\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\leq 0$, $\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}\geq 0$. When $f_1f_2 = f_1'f_2'$ (Detailed equilibrium condition), they equal to zero.

## 8.3 Application of Boltzmann Equation

The relaxation time approximation

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau} \tag{8.8}$$

where $\tau$ is the relaxation time that tends to equilibirum, independent of $\boldsymbol{r}$. Assum $f$ is also independent of $\boldsymbol{r}$. Without the external force,

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{f - f^{(0)}}{t}$$

Then, we have

$$\frac{\mathrm{d}(f-f^{(0)})}{f-f^{(0)}} = -\frac{\mathrm{d}t}{\tau},$$
$$f(\boldsymbol{v}) - f^{(0)}(\boldsymbol{v}) = [f(\boldsymbol{v},0) - f^{(0)}(\boldsymbol{v})]\,\mathrm{e}^{-t/\tau}$$

$\tau$ is the time that required by tending to equilibirum. In the free electon gas,

$$f^{(0)}(\boldsymbol{p}) = \frac{1}{\mathrm{e}^{(\epsilon(p)-\mu)/k_BT}+1}$$

and the Fermi energy $\epsilon(p) = \frac{p^2}{2m}$.
In the unit volume, the average electron number that with in the momentum range $\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}$ is $2\frac{\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}}{h^3}f^{(0)}$.
The Boltzmann equation

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\boldsymbol{p}}{m}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}} + \boldsymbol{F}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{p}} = -\frac{f-f^{(0)}}{\tau}$$

where $\boldsymbol{F} = -e\boldsymbol{E}$, i.e., the ecurrent is a uniform and eternal

$$\frac{\partial f}{\partial t} = 0, \quad \nabla f = 0, -e\boldsymbol{E}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{p}} = -\frac{f-f^{(0)}}{\tau}$$

where $f = f^{(0)} + f^{(1)+\cdots}$, and we keep the first order

$$e\boldsymbol{E}\cdot\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \boldsymbol{p}} = \frac{f^{(1)}}{\tau} \quad f^{(1)} = e\tau\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{v}\frac{\partial f^{(0)}}{\partial E}$$

Hence,

$$f \approxeq f^{(0)} + e\tau\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{v}\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \epsilon} = f^{(0)}(\epsilon + e\tau\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{v})$$

where

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \boldsymbol{p}} = \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \epsilon}\frac{\partial \epsilon}{\partial \beta} = \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \epsilon}\boldsymbol{v}$$

The $\boldsymbol{E}$ patt through $\mathrm{d}\boldsymbol{A}$ perpendicularly, hence

$$\int J_e\,\mathrm{d}t\,\mathrm{d}A = e\int v_x\,\mathrm{d}t\,\mathrm{d}Af\frac{2\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}}{h^3}$$

where

$$J_e = nev_x = \frac{2\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}}{h^3}fev_x = 2e\int v_x(\cancel{f^{(0)}} + f^{(1)})\frac{\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}}{h^3}$$

and we have

$$v_p = \frac{k}{m}, \quad \text{and} \quad f^{(0)}(v_x) = f^{(0)}(-v_x)$$

Now, handel $\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}$

$$\mathrm{d}^3\boldsymbol{p} = p^2\,\mathrm{d}p\int \mathrm{d}\theta\sin\theta\,\mathrm{d}\varphi = 2m\epsilon\,\mathrm{d}(\sqrt{2m}\sqrt{\epsilon})\cdot 4\pi = \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{2}\epsilon^{1/2}\,\mathrm{d}\epsilon$$

Substitute it into $J_e$

$$J_e = 2eEt\int v_x^2\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \epsilon}\frac{\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}}{h^3} = e^2E\tau, \quad \int v_x^2\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \epsilon}D(\epsilon)\,\mathrm{d}\epsilon$$

where

$$D(\epsilon) = 4\pi \frac{(2m)^{3/2}}{h^3} \epsilon^{1/2}$$

Finally,

$$J_e = e^2 E \int \tau \frac{v^3}{3} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial t} D(\epsilon) \, \mathrm{d}\epsilon$$

Around $T \sim 0$, $f^{(0)} = \theta(\epsilon - \mu)$. Then,

$$J = \frac{2e^2 t}{3m} \mu D(\mu) E, \quad n = \int_0^\mu D(\epsilon) \, \mathrm{d}\epsilon = \frac{2}{3} \mu D(\mu)$$

We can use it to calculate the conductivity,

$$J_e = \frac{ne^2 \tau}{m} E = \sigma E, \quad \text{where} \quad \sigma = \frac{ne\tau}{m}$$

The force

$$\boldsymbol{F} = -e\boldsymbol{E} - \frac{e}{c} \boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B} \tag{8.9}$$

where $\boldsymbol{v} = (v_x, v_y)$, $v = v_x + \mathrm{i} v_y$. The stability

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v} \cdot \nabla f = 0 = -\frac{\boldsymbol{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{v}} + \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_c$$

The derivative

$$0 = \frac{\mathrm{d}\langle v \rangle}{\mathrm{d}t} = -\frac{eE}{m} + \mathrm{i}\omega_c \langle v \rangle - \frac{\langle v \rangle}{\tau}, \quad \text{where} \quad \langle v \rangle = -\frac{eE/m}{1 - \mathrm{i}\omega_c \tau}$$

Substitute $E = E_x + \mathrm{i} E_y$, $\omega_c = \frac{eB}{mc}$, the current density

$$\boldsymbol{j} = \sigma \cdot \boldsymbol{E} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = j_x + \mathrm{i} j_y$$

So, we have the elements of the conductivity matrix

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad \sigma_{xy} = -\sigma_{yx} = -\frac{nce}{B} - \frac{\sigma_{xx}}{\omega_c \tau}$$

where $\sigma_0 = \frac{ne^2 \tau}{m}$.

## 8.4 Fluctuation Phenomenon: Themoral Variables

### 8.4.1 Regrex System

The fluctuation of energy

$$\frac{\sqrt{\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle}}{\langle E \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad \text{and} \quad n = \frac{N}{V} \quad \text{finite} \tag{8.10}$$

are all the fluctuations corresponding the microscope variable.

### 8.4.2 Quasi-Themoral Theory (Smoluchowski-Einstein Method)

The theromal entropy

$$\bar{S} = k_B \ln W_{\max} \quad \text{(theromal probability)} \tag{8.11}$$

where $W_{\max} = \mathrm{e}^{\bar{S}/k_B}$.
The differ from equilibirum

$$W = \mathrm{e}^{S/k_B} = W_{\max}\,\mathrm{e}^{(S-\bar{S})/k_B} = W_{\max}\,\mathrm{e}^{\Delta S/k_B}$$

(a) For dependent system, $\Delta E = 0$, $\Delta V = 0$.

(b) For regrex system, $\Delta E + \Delta E_e = 0$, $\Delta V + \Delta V_e = 0$.

$$\begin{aligned} W_T &= W_{\max}\,\mathrm{e}^{(\Delta S + \Delta S_e)/k_B} = W_{\max}\,\mathrm{e}^{\left(\Delta S + \frac{\Delta E_e + pV_e}{T}\right)/k_B} \\ &= W_{\max}\,\mathrm{e}^{(\Delta ST - \Delta E - p\Delta V)/(k_B T)} = W_{\max}\,\mathrm{e}^{-(\Delta F + p\Delta V)/(k_B T)} \end{aligned}$$

The free energy

$$\Delta F = \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T}_{-p} \delta V + \frac{1}{2}\underbrace{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T}_{-\,\partial p/\partial V} (\Delta V)^2 + \cdots \tag{8.12}$$

Then,

$$W_T \approxeq W_{\max} \exp\left[\frac{1}{2k_B T}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2\right] \tag{8.13}$$

The probability of the quasi-themoral in regrex system

$$\langle (\Delta A)^2 \rangle = \frac{\int (\Delta A^2) W \,\mathrm{d}(\Delta A)}{\int W \,\mathrm{d}(\Delta A)} \tag{8.14}$$

**Example 8.4.1.** Calculate $\langle (\Delta V)^2 \rangle$.

$$\begin{aligned} &\frac{\int_{-\infty}^{\infty} (\Delta V)^2 \exp\left[\frac{1}{2k_B T}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2\right] \mathrm{d}(\Delta V)}{\text{normalization factor}} \\ =& \frac{1}{\int \cdots} \int_{-\infty}^{\infty} (\Delta V)^2 \frac{k_B T}{(\partial p/\partial V)_T} \frac{1}{\Delta V} \,\mathrm{d}\left\{\exp\left[\frac{1}{2k_B T}(\partial p/\partial V)_T (\Delta V)^2\right]\right\} \\ =& \frac{1}{\int \cdots} \frac{\Delta V (k_B T)}{(\partial p/\partial V)_T} \exp\left[-\frac{1}{2k_B T}\left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right| (\Delta V)^2\right]\Bigg|_{-\infty}^{\infty} - k_B T\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -k_B T\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \end{aligned}$$

Then, we have

$$\frac{\langle (\Delta V)^2 \rangle}{V^2} = -\frac{k_B T}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

If the mass of the system $M = \text{Const}$, i.e., $M = pV$ is fixed. Then,

$$\Delta M = \Delta\rho V + \rho \Delta V = 0 \Rightarrow \frac{\Delta\rho}{\rho} = -\frac{\Delta V}{V}, \quad \frac{\langle (\Delta\rho)^2 \rangle}{\rho^2} = \frac{\langle (\Delta V)^2 \rangle}{V^2} = -k_B T\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)$$

$\rho = N/V$, if $V$ is fixed, then $\Delta\rho \propto \Delta N$.

$$\left\langle \left(\frac{\Delta N}{N}\right)^2 \right\rangle = \left\langle \left(\frac{\Delta \rho}{\rho}\right)^2 \right\rangle = -\frac{k_B T}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

$$\Delta\rho = \frac{\Delta N}{V} - \frac{N\Delta V}{V^2}$$

$$(\Delta\rho)^2 = \left(\frac{\Delta N}{V}\right)^2 - \frac{2\Delta N \Delta V}{V^3} + \frac{N^2(\Delta V)^2}{V^4}$$

$$\langle(\Delta\rho)^2\rangle = \langle\left(\frac{\Delta N}{V}\right)^2\rangle + \frac{N^2\langle(\Delta V)^2\rangle}{V^4}$$

$$\frac{\langle(\Delta\rho)^2\rangle}{N^2} = \frac{\langle(\Delta N)^2\rangle}{N^2} + \frac{\langle(\Delta N)^2\rangle}{N^2} = 2\langle\left(\frac{\Delta N}{N}\right)^2\rangle$$

The critical point

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0$$

Then,

$$\Delta F = -p\Delta V - \frac{1}{4!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T (\Delta V)^4 + \cdots$$

$$W = W_{\max}\exp(-\alpha x^4), \quad x = \Delta V$$

$$\langle(\Delta V)^2\rangle = \frac{\int_0^\infty x^2\,\mathrm{e}^{-\alpha x^4}\,\mathrm{d}x}{\int_0^\infty \mathrm{e}^{-\alpha x^4}\,\mathrm{d}x} = \frac{\Gamma(\frac{3}{4})}{\Gamma(\frac{1}{4})}\frac{1}{\sqrt{\alpha}} = 0.338\frac{1}{\sqrt{\alpha}}$$

### 8.4.3 Vande vars Gas

$$p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad v_c = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27bR}$$

Substitute them into the ideal gas formula

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT, \quad p = \frac{3RT}{3V - V_c} - \frac{9RT_c v_c}{8v^2}, \quad V = \frac{N}{N_a}\sigma, \quad N_a = 6.02\times 10^{23}$$

Then,

$$p = \frac{3Nk_BT}{3V - V_c} - \frac{9Nk_BT_cV_c}{8V^2}$$

The derivatives

$$\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T = -\frac{486Nk_BT}{(3V-V_c)^4} + \frac{27Nk_BT_cV_c}{V^5}$$

$$\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_{T_c} = -\frac{27Nk_BT_c}{8V_c^4}$$

Finally, we have

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_c^2 = 0.338\left[-\frac{V_c^4}{24kT_c}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_c\right]^{-1/2} = 0.901/\sqrt{N}$$

**Example 8.4.2** (The sky is blue (When the air is clean, not frog / haze)). The magnitude of the scatter of light

$$I \propto \frac{1}{\lambda^4}\frac{\langle(\Delta\rho)^2\rangle}{\rho^2}$$

**Example 8.4.3** (Liquid).

$$\frac{\langle I\rangle}{V} \propto \frac{1}{\lambda^4}V\left[-\frac{V^4}{24k_BT}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T\right]^{1/2} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$

## 8.5 Fluctuation Phenomenon (Random External Forces, Brown Motions)

### 8.5.1 Langevin equation

For particles: $10^{-5} \sim 10^{-4}\,\mathrm{cm}$.

(a) For fixed external forces: Gravity, Buoyancy, Viscous Force.

(b) Random forces: $10^{-4}\,\mathrm{cm}$, liquid molecule density $n = 10^{22}\,\mathrm{cm}^{-3}$, the collisions occur $10^{22-4}/\mathrm{s}$.

For gas: $n \sim 10^{19}$, collision occurs $10^{15}\,\mathrm{s}$.

Fluctuation forces: the eigen time of collisions $10^{-18} \sim 10^{-15}\mathrm{s}$.

$$m\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{u}}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{F}_1 + \boldsymbol{F}_2(t), \quad \boldsymbol{u} = \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{x}}{\mathrm{d}t}, \quad \boldsymbol{u} = u_x$$

where $F$ is the viscous force: $F_1 = -\alpha u$, $F_2 = x(t)$.

$$m\langle u\rangle = kT, \quad \frac{\mathrm{d}^2\langle x^2\rangle}{\mathrm{d}t^2} + \frac{1}{\tau}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle x^2\rangle - \frac{2kT}{m} = 0, \quad \tau = \left(\frac{\alpha}{m}\right)^{-1}$$

Then, the solution

$$\langle x^2\rangle = \frac{2kT\tau}{m}t + C_1\,\mathrm{e}^{-t/\tau} + C_2$$

and substitute the initial condition $t = 0$, $\langle x^2\rangle$, $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle x^2\rangle = 0$. Hence,

$$\langle x^2\rangle = \frac{2kT\tau^2}{m}\left[\frac{t}{\tau} - \left(1 - \mathrm{e}^{-t/\tau}\right)\right] \tag{8.15}$$

i. If the observe time $t \ll \tau$,

$$\langle x^2\rangle = \frac{2kT\tau}{m}, \quad \left(\frac{t}{\tau} - (1 - 1 + \frac{t}{\tau} - \frac{1}{2}\frac{t^2}{\tau^2})\right) = \frac{kT}{m}t^2 = \langle u^2\rangle t^2$$

ii. If $t \gg \tau$, then

$$\langle x^2\rangle \approxeq \frac{2kT\tau}{m}t = \frac{2kT}{\alpha}t = 2Dt \propto t$$

### 8.5.2 The Diffusion of Brown particles

Assume $n(x,t)\,\mathrm{d}x$ is in the range of $(x, x+\mathrm{d}x)$ at time $t$, introduce $f(x,t)\,\mathrm{d}x$ for the Brownian particle number of the unit area perpendicular to $x$-axis: The probability of a particle at $t=0$ and located at $x=0$ to time $t$ is transformed to $(x, x+\mathrm{d}x)$.

$$n(x,t+\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x-x',\tau)n(x',t)\,\mathrm{d}x' = \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi,\tau)n(x-\xi,t)\,\mathrm{d}\xi \tag{8.16}$$

where

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}x f(x,\tau) = 1, \quad \text{and} \quad f(x,\tau) = f(-x,\tau)$$

For small $\tau$

$$n(x,t+\tau) = n(x,t) + \tau\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{1}{2}\tau^2\frac{\partial^2 n}{\partial t^2} + \cdots \tag{8.17}$$

For small $\xi$

$$n(x-\xi,t) = n(x,t) - \xi\frac{\partial n}{\partial x} + \frac{1}{2}\xi^2\frac{\partial^2 n}{\partial t^2} + \cdots \tag{8.18}$$

Assume when $\xi$ is large, $n(x-\xi,t)$ is small. Then,

$$n(x,t+\tau) \approxeq n(x,t) + \tau\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{1}{2}\tau^2\frac{\partial^2 n}{\partial t^2} + \cdots = \int_{-infty}^{\infty} \mathrm{d}\xi f(\xi,\tau)\left(n(x,t) - \xi\frac{\partial n}{\partial x} + \frac{1}{2}\xi^2\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \xi^3\xi^4\right), \tag{8.19}$$

where $\frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}, \quad D = \frac{\langle\xi^2\rangle}{2\tau}$.

$$\frac{\partial}{\partial t'}n(x,t+t') - D\frac{\partial^2}{\partial x^2}n(x,t+t') = 0 \tag{8.20}$$

$$\int_{-infty}^{\infty}\left[\frac{\partial}{\partial t'}f(x-x') - D\frac{\partial^2}{\partial x^2}f(x-x',t')\right]n(x',t)\,\mathrm{d}x' = 0 \tag{8.21}$$

So, the kernel

$$\frac{\partial f(\xi,t)}{\partial t} - D\frac{\partial^2}{\partial \xi^2}f(\xi,t) = 0.$$

### 8.5.3 Time correlation in Brown motion

$$u(t) = g(t)\,\mathrm{e}^{-t/\tau}$$

where

$$\frac{\mathrm{d}\left(g\,\mathrm{e}^{-t/\tau}\right)}{\mathrm{d}t} = -\frac{g(t)\,\mathrm{e}^{-t/\tau}}{\tau} + \frac{\chi(t)}{m}$$

Then, we obtain the ODE

$$\frac{\mathrm{d}g(t)}{\mathrm{d}t} = \mathrm{e}^{t/\tau}\frac{\chi(t)}{m}A(t)$$

the solution

$$[g(t) - g(0)]\,\mathrm{e}^{-t/\tau} = \mathrm{e}^{-t/\tau}\int_0^t \mathrm{e}^{t'/\tau}A(t')\,\mathrm{d}t' \tag{8.22}$$

$$u(t) = u(0)\,\mathrm{e}^{-t/\tau} + \mathrm{e}^{-t/\tau}\int_0^t \mathrm{e}^{t'/\tau}A(t')\,\mathrm{d}t' \tag{8.23}$$

$$u^2(t) = u^2(0) + 2u(0)\,\mathrm{e}^{-2t/\tau}\int_0^t \mathrm{e}^{t'/\tau}A(t')\,\mathrm{d}t' + \mathrm{e}^{2t/\tau}\int_0^t \mathrm{d}t\,\mathrm{d}t''\,\mathrm{e}^{(t'+t'')/\tau}A(t')A(t'') \tag{8.24}$$

The correlation function determines the expectation value

$$\langle u^2(t)\rangle = u^2(0)\,\mathrm{e}^{-t/\tau} + \mathrm{e}^{-2t/\tau}\int_0^t \mathrm{d}t'\,\mathrm{d}t''\,\mathrm{e}^{(t'+t'')/\tau}\langle A(t')A(t'')\rangle \tag{8.25}$$

Take the rotation

$$\mathrm{e}^{(t'+t'')}\langle A(t')A(t'')\rangle \equiv \mathrm{e}^{\sqrt{2}\tilde{t}/\tau}C(s) = \int_0^{t/\sqrt{2}} \mathrm{d}\tilde{t}\,\mathrm{e}^{\sqrt{2}\tilde{t}/\tau}\int_{-\tilde{t}}^{\tilde{t}} C(s)\,\mathrm{d}x = +\int_{t/\sqrt{2}}^{\sqrt{2}t} \mathrm{d}\tilde{t}\,\mathrm{e}^{\sqrt{2}\tilde{t}/\tau}\int_{-\sqrt{2}t+\tilde{t}}^{\sqrt{2}t-\tilde{t}} C(s)\,\mathrm{d}s \tag{8.26}$$

where $\mathrm{d}t'\,\mathrm{d}t'' = \mathrm{d}\tilde{t}\,\mathrm{d}s$.

$$I = \int \mathrm{d}t'\,\mathrm{d}t''\,\mathrm{e}^{\sqrt{2}\tilde{t}/\tau}C(s)$$

Brownian motion $C(s)$ Markov process

$$C(s) = C(\delta s), \quad I = \frac{Ct}{\Omega}\int_0^{\sqrt{2}t} \mathrm{d}\tilde{t}\frac{\sqrt{2}}{2}\,\mathrm{e}^{\sqrt{2}\tilde{t}/\tau} = C\frac{t}{\sqrt{2}}(\mathrm{e}^{\mathrm{i}t/\tau} - 1)$$

Then,

$$\langle u^2(t)\rangle = u^2(0)\,\mathrm{e}^{-2t/\tau} + C\frac{\tau}{\sqrt{2}}(1 - \mathrm{e}^{-2t/\tau})$$

For $t \to \infty$, $\langle u^2(\infty)\rangle = kT/m$, $C = \frac{\sqrt{2}kT}{m\tau}$,

$$\langle u^2(t)\rangle = u^2(0)\,\mathrm{e}^{-2t/\tau} + \frac{kT}{m}(1 - \mathrm{e}^{-2t/\tau})$$

### 8.5.4 Fluctuation-Usage Theorem

The relation between the fluctuation of time and usage for Brownian, $\tau = \left(\frac{\alpha}{m}\right)^{-1}$, so

$$\alpha = \frac{m}{\tau} = \frac{m^2}{\alpha kT}C = \frac{m^2}{\alpha kT}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t\langle\delta(t)\rangle = \frac{m^2}{\alpha kT}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t\langle A(0)A(t)\rangle = \frac{m^2}{\alpha kT}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}s\langle A(t+s)A(t)\rangle$$

We can also prove the distribution coefficient

$$D = \frac{kT}{\alpha} = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}u\langle u(t)u(t+s)\rangle \tag{8.27}$$

### 8.5.5 The themoral conductance noice and the fluctuations in voltage

In RL circuit, the KVL equation

$$L\frac{\mathrm{d}I(t)}{\mathrm{d}t} = -RI(t) + V(t)$$

where $V_{\text{ext}} = 0$, $\langle I(t)\rangle = 0$, $\langle V(t)\rangle = 0$. The form of Brown motation

$$I(t) \leftrightarrow u(t), \tag{8.28}$$

$$L \leftrightarrow m, \tag{8.29}$$

$$R \leftrightarrow \alpha, \tag{8.30}$$

$$V(t) \leftrightarrow \chi(t) \tag{8.31}$$

Taking the Foruier transformation

$$\tilde{V}(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-infty}^{\infty} V(t)\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\,\mathrm{d}t$$

and

$$\langle V(t)V(t+\delta)\rangle = C\delta(s)$$

$$\frac{1}{4\pi^2}\int \mathrm{d}\omega\,\mathrm{d}\omega'\langle\tilde{V}(\omega)\tilde{V}(\omega')\rangle\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t+\mathrm{i}\omega'(t+s)} = C\delta(s) = C\frac{1}{2\pi}\int \mathrm{d}\omega'\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega' s}$$

Assume

$$\begin{aligned}\langle\tilde{V}(\omega)\tilde{V}(\omega^2)\rangle = \langle|\tilde{V}(\omega)|^2\rangle\delta(\omega+\omega') &= \frac{1}{4\pi^2}\int \mathrm{d}\omega\,\mathrm{d}\omega'\langle|\hat{V}(\omega)|^2\rangle\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t+\mathrm{i}\omega(t+s)}\delta(\omega+\omega') \\ &= \frac{1}{4\pi^2}\int \mathrm{d}\omega' \underbrace{\langle|\tilde{V}(\omega')|^2\rangle}_{2\pi C\to\text{Independent from }\omega}\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega' s}\end{aligned} \tag{8.32}$$

The fluctuation of voltage

$$\langle V^2\rangle = \langle V^2(t)\rangle = K(0) = \int_{-\infty}^{\infty}\tilde{K}(\omega)\,\mathrm{d}\omega = \int_{-\infty}^{\infty} 4\pi\tilde{K}(\nu)\,\mathrm{d}\nu$$

where $\nu = 2\pi\omega$ and

(a) $S(\nu) = 4k_BTR \propto T$: Themoral noise

(b) $S(\nu) = 4k_BTR \propto R$: Superconduct: no noise.

(c) $\langle I^2\rangle \neq 0$

(d) $S(\nu)$ is independent from $\nu$: white noise.

### 8.5.6 Shot noise

(a) The shot of electrons is random

(b) The time between electrons released and arrive at the positive point is short, equivalent to a sudden current.

If $n(\tau)$ is the number of released electrons in unit time around time $\tau$, then the current $j(t-\tau)$ at time $\tau$ raised from the released electrons will getweaker until 0 when $t-\tau$ is large.

$$I(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\tau n(\tau)\,\mathrm{i}(t-\tau)$$

and the average

$$\langle I(t)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\tau \langle n\rangle\,\mathrm{i}(t-\tau) = \langle n\rangle \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{i}(t-\tau)\,\mathrm{d}\tau = \langle n\rangle e$$

The fluctuation

$$\Delta I = I(t) - \langle I\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}t[n(\tau) - \langle n\rangle]\,\mathrm{i}(t-\tau)\,\mathrm{d}t$$

and the square

$$\langle(\Delta I)^2\rangle = \int \mathrm{d}\tau\,\mathrm{d}\tau' \langle \Delta n(\tau)\Delta n(\tau')\rangle\,\mathrm{i}(t-\tau)\,\mathrm{i}(t-\tau')$$

For shot noise,

$$\langle \Delta n(\tau)\Delta n(\tau')\rangle \propto \delta(\tau-\tau'),$$
$$\langle(\Delta I)^2\rangle = \langle n\rangle \int_{-\infty}^{\infty} |n(\tau)|^2\,\mathrm{d}\tau = \langle n\rangle 4\pi \int_{0}^{\infty} |S(\omega)|^2\,\mathrm{d}\omega \approxeq 4\pi\langle n\rangle |S(\omega)|^2 \Delta\omega$$

For a scaler, $S(\omega) = \tau$ only at a given frequency.
If $\omega t \ll 1$, $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} \approx 0$.

$$S(\omega) \approxeq \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} i(t)\,\mathrm{d}t = \frac{e}{2\pi}$$

Then, we can measure the charge $e^*$ of a quasi-particle.

$$\langle(\Delta I)^2\rangle = 2\langle n\rangle e^2 \Delta\nu = 2e^*\langle I\rangle\Delta\nu*$$

In 1981: Fractional Quantum Hall Effect $\nu = \frac{1}{3}$, $e^* = \frac{e}{3}$.

## 8.6 Main Equation & Fock-Planck Equation

### 8.6.1 Master equation

**Markov Process** The probability at time $t$ is only related to the former time of the nearest neighbor state.
Denote $x(t)$ a random variable $(u(t), I(t), \cdots)$.

(a) $P_1(x_1, t_1)$ denotes the probability of the value of $x$ is $x_1$ at $t_1$.

(b) $P_2(x_1, t_1; x_2, t_2)$ denotes both the value of $x$ is $x_1$ at $t_1$ and the value of $x$ is $x_2$ at $t_2$, is so-called the united probability.

(c) Similarly for $P_n(x_1, t_1; \cdots; x_n, t_n)$.

(d) $P_{1/1}(x_1, t_1|x_2, t_2)$ is for a given $x$, when its value is $x_1$ at time $t_1$, the probability of the value of $x$ is $x_2$ at $t_2$ (Conditional probability).

They satisfy the following identities

(a) $\int P_1(x_1, t_1)\,\mathrm{d}x_1 = 1$.

(b) $\int P_n(x_1, t_1, \cdots, x_n, t_n)\,\mathrm{d}x_n = P_{n-1}(x_1, t_1, \cdots, x_n, t_n)$.

(c) WHen the system is stable, $P_n(x_1, t_1; \cdots, x_n, t_n) = P_n(x_1, t_1 + \tau; \cdots, x_n, t_n + \tau)$ is independent from time.

(d) $P_1(x_1, t_1)P_{1/1}(x_1, t_1|x_2, t_2) = P_2(x_1, t_1; x_2, t_2)$.

(e) $\int P_{1/1}(x_1t_1|x_2t_2)\,\mathrm{d}x_2 = 1$.

In quantum mechanics,

$$P_1(x_1, t_1) = |\psi_1(x_1, t_1)|^2, \quad P_1(x_1, t_1|x_2, t_2) = |U(x_2, t_2; x_1, t_1)|^2$$

The latter one denotes the jump probability of $|\psi_1(x_1, t_1)\rangle \to |\psi_2(x_2, t_2)\rangle$.

$$P_{n-1/1}(x_1t_1 \cdots x_{n-1}t_{n-1}|x_n, t_n) = P_{1/1}(x_{n-1}t_{n-1}|x_n, t_n)$$

**Example 8.6.1.**

$$\begin{aligned} P_3(x_1, t_1; x_2, t_2; x_3, t_3) &= P_2(x_1t_1; x_2t_2)P_{2/1}(x_1t_1; x_2t_2|x_3t_3) \\ &= P_1(x_1t_1)P_{1/1}(x_1t_1; x_2t_2)P_{1/1}(x_2t_2|x_3t_3) \end{aligned}$$

Integral on both sides by $\mathrm{d}x_2$

$$P_2(x_1t_1; x_3t_2) = P_1(x_1t_1) \quad \int \mathrm{d}x_2 P_{1/1}(x_1t_1; x_2t_2)P_{1/1}(x_2t_2; x_3t_3).$$

Div $P_1(x_1, t_2)$ on both sides

$$P(x_1t_1; x_3t_3) = \int \mathrm{d}x_2 P(x_1t_2; x_2t_2)P(x_2t_2; x_3t_3) \tag{8.33}$$

We obtain the SCK equation. Take $t_2 = t + \tau$, $t_1 = t$

$$P(x_2, t + \tau) = \int P(x, t)P(xt|x_2, t + \tau)\,\mathrm{d}x,$$

The derivatives

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \lim_{\tau \to 0} \frac{P(x, t + \tau) - P(x, t)}{\tau}, \quad \frac{\partial P(x_2, t)}{\partial t} = \lim_{\tau \to 0} \frac{1}{\tau} \int P(xt)[P(x, t|x_2, t + \tau) - P(x, t|x_2t)]$$

If $\tau = 0$

$$P(x_2, t) = \int P(xt)P(xt|x_2t)\,\mathrm{d}x, \quad P(xt|x't) = \delta(x - x')$$

Denote $W(x_1, x_2)$ is the jump probability density of the value of $x$ changes from $x_1$ to $x_2$ in unit time during the time interval $t \to t+\tau$, then $\tau \int W(x_1, x)\,\mathrm{d}x$ is the total probability of the value $x_1 \to x$ in time interval $\tau$, then $[1 - \tau \int W(x_1, x)\,\mathrm{d}x]$ is the probability that the jump will not occurs, if $\delta(x_1 - x_2)$ is multiplied, then it is the probability tha keep $x_1 = x_2$ and not other values of $x$.

$$P(x_1 t | x_2 t + \tau) = [1 - \tau \int W(x_1, x)\,\mathrm{d}x]\delta(x_1 - x_2) + W(x_1, x_2)\tau$$

Take the time derivative

$$\begin{aligned}\frac{\partial x_0, t}{\partial t} = \frac{1}{\tau}\Big[\cancel{\int P(x_1, t)\delta(x_1 - x_2)\,\mathrm{d}x_1} - \int P(x_1, t)\tau \int W(x_1, x)\,\mathrm{d}x\delta(x_1 - x_2)\,\mathrm{d}x_1 \\ + \tau \int P(x_1, t)W(x, x_2) - \cancel{\int P(x_1, t)\delta(x_1 - x_2)\,\mathrm{d}x_1}\Big]\end{aligned}$$

we obtain the Master equation

$$\frac{\partial P(x_2, t)}{\partial t} = \int [W(x_1, x_2)P(x_1, t) - P(x_2, t)W(x_2, x_1)]\,\mathrm{d}x$$

**Example 8.6.2.** For a lonely system, its density matrix

$$\rho(t) = \sum_i w_i(t)|i\rangle\langle i|$$

and the Hamiltonian

$$H = H_0 + V, \quad H_0|i\rangle = E_i|i\rangle.$$

$U^*(\tau)$ is time evolution operator

$$\rho(t+\tau) = \sum_i w_i(t)U(\tau)|i\rangle\langle i|U^\dagger(\tau) = \sum_{i,j,k} w_i|j\rangle\langle j|U(t)|i\rangle\langle i|U^\dagger|k\rangle\langle k| = \sum_i \sum_{j,k} w_i(t)|j\rangle\langle k|U_{ji}(\tau)U^*_{ki}(\tau)$$

Take random phase approximation (RPA)

$$\rho(t+\tau) \approxeq \sum_i \sum_j w_i(t)|j\rangle\langle j|U_{ji}(t)U^*_{ji}(\tau) = \sum_j w_j(t+\tau)|j\rangle\langle j|$$

That is

$$w_j(t+\tau) = \sum_i w_i(t)|U_{ji}(t)|^2, \quad w_j(t+\tau) - w_j(t) = \sum_i (w_i(t) - w_j(t))|U_{ji}(\tau)|^2,$$

where $i = j$ canceled. $|U_{ji}|^2_{j\neq i}$.

$$|U|^2_{ji} = \frac{1}{\hbar^2}\left(\frac{\sin(w_{ij}\tau/2)}{w_{ij}/2}\right)^2 |\langle j|V|i\rangle|^2 \approxeq \tau\frac{2\pi}{\hbar}\delta(E_i - E_j)|\langle j|V|i\rangle|^2$$

The derivative

$$\frac{\mathrm{d}w_i(t)}{\mathrm{d}t} = \frac{w_i(t+\tau) - w_i(t)}{\tau}\bigg|_{\tau\to 0} = \sum_i (w_i(t) - w_j(t))\frac{2\pi}{\hbar}\delta(E_i - E_j)|\langle j|V|i\rangle|^2$$

where $\tau = (E_i - E_j)/\hbar$, $\sum_i$ is the sum of all the quantum states. Take $\sum_i \to \sum_{E_i,F_i}$, then

$$\sum_{E_i} \to \int \mathrm{d}E_i n(E_i),$$

$n(E_i)$ denotes the DOE.

$$\frac{\mathrm{d}W_{E_iF_i}(t)}{\mathrm{d}t} = \sum_{F_i}(W_{E_jF_i} - W_{E_jF_j})\left(\frac{2\pi}{\hbar}n(E_i)|\langle E_jF_j|V|E_jF_j\rangle|^2 P_{E_j}(E_jF_j)\right)$$

### 8.6.2 Forkker-Planck equation

$x$ can be continuous, $w(x, x')$ will get weaker quickly as the increase of $|x-x'|$. We can deonote $\xi = x-x'$ as a small variable, then

$$W(x', x) = W\left(\frac{x'+x}{2}, x'-x\right) \approxeq W(x', -\xi)$$

Take the approximation to the main equation

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \int [w(x', x)P(x', t) - W(x, x')P(x, t)]\,\mathrm{d}x' = \int [w(x-\xi, \xi)P(x-\xi, t) - W(x, -\xi)P(x, t)]\,\mathrm{d}\xi$$

Expand it

$$W(x-\xi, \xi)P(x-\xi, t) = W(x, \xi)P(x, t) - \xi\frac{\partial}{\partial x}w(x, \xi)P(x, t) + \frac{1}{2}\xi^2\frac{\partial^2}{\partial \xi^2}[w(x, \xi)P(x, t)] + \cdots$$

Substitute the expansion back

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \cancel{\int w(x, \xi)P(x, t)\,\mathrm{d}\xi} - \int \xi\frac{\partial}{\partial x}[w(x, \xi)P(x, t)] + \frac{1}{2}\int \xi^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}[w(x, \xi)P(x, t)]\,\mathrm{d}\xi - \cancel{\cdots}$$

Rearrange

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}[\alpha_1(x)P(x, t)] = \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\alpha_2(x)P(x, t) = \int \xi^n w(x, \xi)\,\mathrm{d}\xi \tag{8.34}$$

$n$-th matrix. Forkker-Planck equation. If $\alpha_1(x) = 0$, $\alpha_2(x) =$ Const, then F-P equation is equivalent to Browian motion equation.

Mingyu Xia (Westlake ID: 20251202247) «xiamingyu@westlake.edu.cn»

## Lecture #1 Homework #1 [2025-09-02]

**Problem 1.1.** 总结热力学的基本概念：什么叫平衡态？写出温度、温标的定义；内能的定义；热容和比热的定义；熵的定义和物理意义.

**Solution.**

(a) 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.

(b) 温度：衡量物体间是否热平衡的物理量称为温度.

(c) 温标：确定温度具体数值的规则叫温标.

(d) 内能：系统所含有的能量，但不包含因外部力场而产生的系统整体之动能与势能.

(e) 热容：在不发生相变化和化学变化的前提下，系统与环境所交换的热与由此引起的温度变化之比称为系统的热容. 即 $C_\eta = \frac{\mathrm{d}Q_y}{\mathrm{d}T}$ 称为热容，其中 $\gamma$ 表示不变的量.

(f) 比热：单位质量的物质在温度变化时所吸收或释放的热量与其质量之比，即 $c = C/V$.

(g) 熵：一个系统内所有元素状态的总和，物理意义：用来衡量系统的无序程度.

**Problem 1.2.** 什么叫物态方程？写出理想气体的物态方程。写出范德瓦尔斯气体的物态方程，并解释对理想气体物态方程修正项的物理意义.

**Solution.**

(a) 物态方程：物体的物理状态由几何变量（$V, A, L$），力学变量（$p, \sigma, F$），电磁变量（$\boldsymbol{E}, \boldsymbol{P}, \boldsymbol{H}, \boldsymbol{M}$）和化学变量等描述，温度与这些状态变量之间的函数关系 $T = f(p, V, \cdots)$ 称为物态方程.

(b) 理想气体状态方程：$pV = nRT = NkT$

(c) 范德瓦尔斯气体的物态方程：$ab(p + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = nRT$.

   i. 体积修正 $-nb$: 分子有固有体积，活动空间减少

   ii. 压力修正 $+an^2/V^2$: 分子间吸引力减弱对器壁的冲击

**Problem 1.3.** 对 $p - V - T$ 系统，依据自变量不同，写出 4 种等价的热力学微分方程，说明各自在什么条件下适用.

**Solution.**

(a) $\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V$ $(S, V)$, 适用绝热过程

(b) $\mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}P$ $(S, P)$, 适用等压过程

(c) $\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V$, 适用等温等容

(d) $\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P$, 适用等温等压、相变

**Problem 1.4.** 解释热力学第一、二、三定理的物理意义.

**Solution.**

(a) 热力学第一定律: 推广到非绝热过程，系统从外界吸热，$Q = U_2 - U_1 - W_0$，即能量守恒

(b) 热力学第二定律: 熵增加原理

(c) 热力学第三定律: 不可能通过有限步骤使物体冷却到绝对零度

**Problem 1.5** (林宗涵《热力学与统计物理》1.1)**.** 设三个函数 $f, g, h$ 都是二独立变量 $x, y$ 的函数，证明:

(a) $\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_h = 1/\left(\frac{\partial g}{\partial f}\right)_h$

(b) $\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_x = \frac{\partial f}{\partial y}/\frac{\partial g}{\partial y}$

(c) $\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_f = -\frac{\partial f}{\partial x}/\frac{\partial f}{\partial y}$

(d) $\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_h\left(\frac{\partial g}{\partial h}\right)_f\left(\frac{\partial h}{\partial f}\right)_g = -1$

(e) $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_g = \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial y}\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_g$

**Solution.**

(a) 对 $f$ 取微分

$$\mathrm{d}f = \left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_h \mathrm{d}g + \left(\frac{\partial f}{\partial h}\right)_g \mathrm{d}h$$

令 $\mathrm{d}h = 0$ 得

$$1 = \left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_h\left(\left(\frac{\partial g}{\partial f}\right)_h\right), \quad \left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_h = 1/\left(\frac{\partial g}{\partial f}\right)_h$$

(b) $f = f(x, y(x, g))$. 由复合函数求导法则

$$\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_x = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial y}{\partial g}\right)_x = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x$$

这里利用了 (a) 中的结论.

(c) $f = f(x, y)$. 令 $f$ 的微分为 0 得

$$\mathrm{d}f = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y = 0, \quad \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_f = -\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y/\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$$

(d) $f = f(g, h)$. 对 (c) 中结论做变量替换

$$\left(\frac{\partial h}{\partial g}\right)_f = -\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_h/\left(\frac{\partial f}{\partial h}\right)_g$$

利用 (a) 中的结论得

$$\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_h\left(\frac{\partial g}{\partial h}\right)_f\left(\frac{\partial h}{\partial f}\right)_g = -1$$

(e) $f = f(x, y(x, g))$. 由复合函数求导法则

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_g = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_g$$

**Problem 1.6** (林宗涵《热力学与统计物理》1.5)**.** 有一铜块处于 $0\,^\circ\mathrm{C}$ 和 $1\,\mathrm{atm}$ 下，经测定，其膨胀系数和等温压缩系数分别为 $4.85 \times 10^{-5}\,\mathrm{K}^{-1}$, $\kappa_\tau = 7.8 \times 10^{-7}\,(\mathrm{atm})^{-1}$, $\alpha$ 和 $\kappa_\tau$ 可以近似当成常数. 今使铜块加热至 $10\,^\circ\mathrm{C}$，问

(a) 压强要增加多少才能维持铜块体积不变？ (b) 若压强增加 100 atm，铜块的体积改变多少？

**Solution.**

(a) 在温度变化 $\mathrm{d}T$ 和压强变化 $\mathrm{d}p$ 范围内，铜块体积变化

$$\mathrm{d}V = V(\alpha\,\mathrm{d}T - \kappa\,\mathrm{d}p)$$

要维持铜块体积不变，则 $\mathrm{d}V = 0$，即

$$\mathrm{d}p = \frac{\alpha}{\kappa_T}\,\mathrm{d}T = 621.79\,\mathrm{atm}$$

(b) 对体积变化公式分离变量并积分得

$$\ln\frac{V}{V_0} = \alpha\Delta T - \kappa_T\Delta p$$

令 $V = V_0 + \Delta V$，则

$$\ln\frac{V_0+\Delta V}{V_0} \approx \frac{\Delta V}{V_0} = \alpha\Delta T - \kappa_T\Delta p = 4.07\times10^{-4}$$

即铜块体积改变 $4.07\times10^{-2}\,\%$.

**Problem 1.7** (林宗涵《热力学与统计物理》1.6)**.** 已知一理想弹性丝的物态方程为

$$\mathcal{F} = bT\left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2}\right)$$

其中 $\mathcal{F}$ 使张力；$L$ 使长度，$L_0$ 使张力为零时的 $L$ 值，$L_0$ 只是温度 $T$ 的函数；$b$ 使常数. 定义（线）膨胀系数为

$$\alpha \equiv \frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{\mathcal{F}}$$

等温杨氏模量为

$$Y = \frac{L}{A}\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial L}\right)_T$$

其中 $A$ 使弹性丝的横截面积. 证明：

(a) $Y = \frac{bT}{A}\left(\frac{L}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^2}\right)$. (b) $\alpha = \alpha_0 - \frac{1}{T}\frac{L^3/L_0^3-1}{L^3/L_0^3+2}$，其中 $\alpha_0 = \frac{1}{L_0}\frac{\mathrm{d}L_0}{\mathrm{d}T}$.

**Solution.**

(a) 将 $\mathcal{F}$ 带入 $Y$ 即可

$$Y = \frac{L}{A}bT\left(\frac{1}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^3}\right) = \frac{bT}{A}\left(\frac{L}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^2}\right)$$

(b) 令 $\partial\mathcal{F}/\partial T = 0$

$$0 = b\left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2}\right) + bT\left(\frac{1}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^3}\right)\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{\mathcal{F}} + bT\left(-\frac{L}{L_0^2} - \frac{2L_0}{L^2}\right)\frac{\mathrm{d}L_0}{\mathrm{d}T}$$

得

$$\alpha = \alpha_0 = \frac{1}{T}\frac{L^3/L_0^3-1}{L^3/L_0^3+2}$$

**Problem 1.8** (林宗涵《热力学与统计物理》2.2)**.** 证明下列关系：

(a) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S$.

(b) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p = -T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S - p$.

(c) $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = p\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V - T\left(\frac{\partial p}{\partial U}\right)_V$.

(d) $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = T\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_p - V\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p$.

(e) $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_H = \frac{T}{C_p} - \frac{T^2}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_p$.

**Solution.**

(a) 由热力学基本微分方程

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V$$

得 Maxwell 关系

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_v = -\frac{\partial^2(S,V)}{\partial(p\,\partial V)} = -\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v = -\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V$$

即

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S$$

(b) 将热力学基本微分方程两侧对 $V$ 取偏微分

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p - p$$

已知

$$\mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}p$$

得 Maxwell 关系

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p$$

所以有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S - p$$

(c) 将热力学基本微分方程写为

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\,\mathrm{d}U + \frac{p}{T}\,\mathrm{d}V$$

由此得 Maxwell 关系

$$\left(\frac{\partial(1/T)}{\partial V}\right)_U = \left(\frac{\partial(p/T)}{\partial U}\right)_V$$

展开得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = p\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V - T\left(\frac{\partial p}{\partial U}\right)_V$$

(d) 同 (iii), 使用

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\,\mathrm{d}H - \frac{V}{T}\,\mathrm{d}p$$

得 Maxwell 关系

$$\left(\frac{\partial(1/T)}{\partial p}\right)_H = -\left(\frac{\partial(V/T)}{\partial H}\right)_p$$

展开得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = T\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_p - V\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p$$

Mingyu Xia (Westlake ID: 20251202247) «xiamingyu@westlake.edu.cn»

(e) 由复合函数求导法则

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_H = \frac{\partial^2(T,H)}{\partial(S\,\partial p)} \cdot \frac{\partial^2(S,p)}{\partial(S\,\partial H)} = \frac{T}{C_p} + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_H$$

令 $\mathrm{d}H = 0$，得

$$0 = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}p, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right) = -\frac{T}{V}$$

使用 Maxwell 关系

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = T\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_p$$

将以上两式带入求导结果

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_H = \frac{T}{C_p} - \frac{T^2}{V}(pdvVH)_p$$

**Problem 1.9** (林宗涵《热力学与统计物理》2.3). 对 $p-V-T$ 系统，证明

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{C_p}{C_V}$$

其中

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad \kappa_S \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$$

分别代表等温与绝热压缩系数.

**Solution.** *Proof.*

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V} = \left[-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right] \Big/ \left[-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S\right] = \frac{\kappa_T}{\kappa_S} \square$$

**Problem 1.10** (林宗涵《热力学与统计物理》2.5).

(a) 证明

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V; \quad \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$$

并由此导出

$$C_V = C_{V_0} + T\int_{V_0}^{V}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \mathrm{d}V, \quad C_p = C_{p_0} - Tint_{p_0}^{p}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \mathrm{d}p.$$

其中 $C_{V_0}$ 与 $C_{p_0}$ 分别代表体积为 $V_0$ 时的定容热容与压强为 $p_0$ 时的定压热容，它们都只是温度的函数.

(b) 根据以上 $C_V, C_p$ 两式证明，理想气体的 $C_V$ 与 $C_p$ 只是温度的函数.

(c) 证明范德瓦耳斯气体的 $C_V$ 只是温度的函数，与体积无关.

**Solution.**

(a) 将 $C_V$ 对 $V$ 取偏导数

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\frac{\partial^2 S}{\partial T\,\partial V} = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

则 $C_V(T,V)$ 的积分分为等容过程和等压过程

$$C_V(T,V) - C_V(T_0,V_0) = \int_{T_0}^{T}\left(\frac{\partial C_V}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \int_{V_0}^{V}\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$$

使用 Maxwell 关系，积分可写作

$$C_V(T,V) = C_{V_0}(T) + T\int_{V_0}^{V}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \mathrm{d}V.$$

同理可证

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p, \quad C_p = C_{p_0} - Tint_{p_0}^{p}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \mathrm{d}p.$$

(b) 由理想气体状态方程

$$pV = NRT$$

可得

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p = 0.$$

带入 (a) 中结论得

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = 0$$

即理想气体的 $C_V$ 与 $C_p$ 都只是温度的函数.

(c) 由范德瓦耳斯气体的物态方程

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

当 $V$ 固定时，有

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0$$

表明范德瓦耳斯气体的 $C_V$ 只是温度的函数，与体积无关.

**Problem 1.11** (林宗涵《热力学与统计物理》3.1). 利用无穷小的变动，导出下列各平衡判据（假设总粒子数不变，且 $S > 0$）

(a) 在 $U$ 及 $V$ 不变的情形下，平衡态的 $S$ 极大

(b) 在 $S$ 及 $V$ 不变的情形下，平衡态的 $S$ 极小

(c) 在 $S$ 及 $U$ 不变的情形下，平衡态的 $V$ 极小

(d) 在 $H$ 及 $p$ 不变的情形下，平衡态的 $S$ 极大

(e) 在 $S$ 及 $p$ 不变的情形下，平衡态的 $H$ 极小

(f) 在 $T$ 及 $V$ 不变的情形下，平衡态的 $F$ 极小

(g) 在 $F$ 及 $T$ 不变的情形下，平衡态的 $V$ 极小

(h) 在 $T$ 及 $p$ 不变的情形下，平衡态的 $G$ 极小

Mingyu Xia (Westlake ID: 20251202247) «xiamingyu@westlake.edu.cn»

**Solution.**

(a) 系统孤立，内能和体积固定. 由熵增原理，一切自发过程朝熵增方向进行，平衡时熵取最大值.

(b) 熵和体积固定时，由

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V$$

得可逆过程 $\mathrm{d}U = 0$. 实际不可逆过程在总熵不变时内能会减少，平衡时内能最小.

(c) 熵与内能固定，由

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V$$

得 $p\,\mathrm{d}V = 0$. 考虑力学稳定性，系统会自发收缩或抵抗膨胀，平衡时体积最小.

(d) 焓 $H = U + pV$，压强不变时 $\mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S$. 固定 $H, p$ 则 $\mathrm{d}S = 0$，熵判据要求平衡时熵最大.

(e) 熵与压强固定，由

$$\mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}p$$

得 $\mathrm{d}H = 0$. 系统自发趋向焓更低的状态，平衡时焓最小.

(f) 亥姆霍兹自由能 $F = U - TS$，固定 $T, V$ 时

$$\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V = 0$$

自发过程 $\mathrm{d}F < 0$，平衡时 $F$ 最小.

(g) 固定 $F, T$，由

$$dF = -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V$$

得 $p\,\mathrm{d}V = 0$. 体积稳定性要求平衡时体积最小.

(h) 吉布斯自由能

$$G = U - TS + pV$$

固定 $T, p$ 时 $\mathrm{d}G = 0$（可逆）. 自发过程 $\mathrm{d}G < 0$，平衡时 $G$ 最小.

# Lecture #2 Homework #2 [2025-09-09]

**Problem 2.1.** 对独立粒子体系，用排列组合公式对可区分粒子、玻色子和费米子在给定粒子数分布 $\{a_\alpha\}$ 下的量子状态数 $W(\{a_\alpha\})$.

**Solution.**

(a) 可区分粒子

由于粒子可区分，能级 $\varepsilon_\alpha$ 有 $g_\alpha$ 个简并量子态. 将 $N$ 个粒子分成若干组 $\{a_\alpha\}$，分配方式数为

$$\frac{N!}{\prod_\alpha a_\alpha!}$$

对能级 $\alpha$，每个粒子可占据 $g_\alpha$ 个态中的任意一个，因此有 $g_\alpha^{a_\alpha}$ 种占据方式. 总方式数为

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

(b) 玻色子

粒子全同，每个量子态占据粒子数不限. 对能级 $\alpha$：将 $a_\alpha$ 个全同粒子放入 $g_\alpha$ 个态，等价于 $a_\alpha$ 个粒子与 $g_\alpha - 1$ 个棒隔开不同态的排列数：

$$\frac{(a_\alpha + g_\alpha - 1)!}{a_\alpha!\,(g_\alpha - 1)!}$$

各能级独立，所以：

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

(c) 费米子

粒子全同，受泡利原理限制：每个量子态最多一个粒子，且 $a_\alpha \le g_\alpha$. 对能级 $\alpha$：从 $g_\alpha$ 个态中选择 $a_\alpha$ 个被占据的方式数为组合数：

$$\frac{g_\alpha!}{a_\alpha!\,(g_\alpha - a_\alpha)!}$$

各能级独立，所以：

$$W = \prod_\alpha \frac{g_\alpha!}{a_\alpha!\,(g_\alpha - a_\alpha)!}$$

**Problem 2.2.** 用最可几分布求出上题相应的配分函数.

**Solution.**

(a) 可区分粒子（MB 统计）由 $\ln W = \ln N! + \sum_\alpha [a_\alpha \ln g_\alpha - \ln a_\alpha!]$ 及约束变分得

$$a_\alpha = g_\alpha \,\mathrm{e}^{-\alpha - \beta E_\alpha}$$

代入 $\sum a_\alpha = N$ 得 $\mathrm{e}^{-\alpha} = N/Z_1$，于是

$$a_\alpha = N \frac{g_\alpha \,\mathrm{e}^{-\beta E_\alpha}}{Z_1}, \quad Z_N = Z_1^N$$

（或 $Z_N = Z_1^N/N!$ 以修正吉布斯佯谬）

(b) 玻色子（BE 统计）由 $\ln W = \sum_\alpha [\ln(a_\alpha + g_\alpha - 1)! - \ln a_\alpha! - \ln(g_\alpha - 1)!]$ 变分得

$$a_\alpha = \frac{g_\alpha}{\mathrm{e}^{\alpha+\beta E_\alpha} - 1}$$

令 $\alpha = -\beta\mu$，则

$$a_\alpha = \frac{g_\alpha}{\mathrm{e}^{\beta(E_\alpha-\mu)} - 1}, \quad \Xi = \prod_\alpha \left(1 - \mathrm{e}^{-\beta(E_\alpha-\mu)}\right)^{-g_\alpha}$$

(c) 费米子（FD 统计）由 $\ln W = \sum_\alpha [\ln g_\alpha! - \ln a_\alpha! - \ln(g_\alpha - a_\alpha)!]$ 变分得

$$a_\alpha = \frac{g_\alpha}{\mathrm{e}^{\alpha+\beta E_\alpha} + 1}$$

令 $\alpha = -\beta\mu$，则

$$a_\alpha = \frac{g_\alpha}{\mathrm{e}^{\beta(E_\alpha-\mu)} + 1}, \quad \Xi = \prod_\alpha \left(1 + \mathrm{e}^{-\beta(E_\alpha-\mu)}\right)^{g_\alpha}$$

**Problem 2.3.** 一个二能级系统，$\epsilon_1 = -\epsilon, \epsilon_2 = \epsilon$, 且 $g_1 = g_2 = 1$. 设有 $N$ 个独立可区分粒子处于平衡态，求

(a) 温度 $T \to 0$ 时系统的熵.

(b) 若 "粒子" 是自旋 $\uparrow, \downarrow$ 两个态，则 $T \to 0$ 的熵值在此时的物理意义是什么?

**Solution.**

(a) 单粒子配分函数 $Z_1 = \mathrm{e}^{\beta\epsilon} + \mathrm{e}^{-\beta\epsilon} = 2\,\mathrm{ch}(\beta\epsilon)$，系统配分函数 $Z_N = Z_1^N$. 熵

$$S = Nk[\ln(2\,\mathrm{ch}(\beta\epsilon)) - \beta\epsilon\,\mathrm{th}(\beta\epsilon)]$$

当 $T \to 0$，$\beta\epsilon \to \infty$，$\mathrm{th}(\beta\epsilon) \to 1$，$\mathrm{ch}(\beta\epsilon) \sim \frac{1}{2}\,\mathrm{e}^{\beta\epsilon}$，

$$\ln(2\,\mathrm{ch}(\beta\epsilon)) \to \beta\epsilon \quad \Rightarrow \quad S \to Nk[\beta\epsilon - \beta\epsilon] = 0$$

所以 $S(T \to 0) = 0$.

(b) 若为自旋系统，$T \to 0$ 时所有自旋处于低能态（完全极化），系统处于唯一基态，微观状态数 $W = 1$，熵为零，符合热力学第三定律.

**Problem 2.4.** 论证光子气体不发生玻色 – 爱因斯坦凝聚.

**Solution.** 光子气体化学势 $\mu = 0$ 且 $\epsilon_{\min} = 0$，故 $\mu$ 始终等于最低能级，不存在随温度降低而趋近于零的过程. 同时光子数不守恒，总粒子数由平衡条件调节，无 BEC 所需的粒子数重新分布相变机制. 因此光子气体不发生玻色–爱因斯坦凝聚.

**Problem 2.5** (林宗涵《热力学与统计物理》7.5)**.** 计算爱因斯坦固体模型的熵.

**Solution.** 爱因斯坦固体模型可看作近独立子系，每一个子系的 Maxwell-Boltzmann 分布函数为

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\beta\epsilon_n} = \sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\beta(n+1/2)\hbar\omega} = \frac{\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}}$$

设原子总数为 $N$，则总振动自由度为 $3N$. 系统的熵为

$$S = 3Nk\left(\ln Z - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z\right) = 3Nk\left[\frac{\hbar\omega/kT}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/kT} - 1} - \ln(1 - \mathrm{e}^{\hbar\omega/kT})\right]$$

**Problem 2.6** (林宗涵《热力学与统计物理》7.7). 自旋为 $\hbar/2$ 的粒子处于磁场 $\mathcal{H}$ 中，粒子的磁矩为 $\mu$，磁矩与磁场方向平行或反平行所相应的能量分别为 $-\mu\mathcal{H}$ 与 $\mu\mathcal{H}$. 今设有 $N$ 个这样的定域粒子处于磁场 $\mathcal{H}$ 中，整个系统处于温度为 $T$ 的平衡态，粒子之间的相互作用很弱，可以忽略.

(a) 求子系统的配分函数 $Z$.

(b) 求系统的自由能 $F$，熵 $S$，内能 $\bar{E}$ 和热容 $C_{\mathcal{H}}$.

(c) 证明总磁矩的平均值为 $\bar{\mathcal{M}} = N\mu\,\mathrm{th}\left(\frac{\mu\mathcal{H}}{kT}\right)$.

(d) 证明在高温弱场下，亦即 $\frac{\mu\mathcal{H}}{kT} \ll 1$ 时：$\bar{\mathcal{M}} = \frac{N\mu^2}{kT}\mathcal{H}$；磁化率 $\chi = \frac{\partial(\bar{\mathcal{M}}/V)}{\partial\mathcal{H}} = \frac{N\mu^2}{kT}$；在低温强场下，亦即 $\frac{\mu\mathcal{H}}{kT} \gg 1$ 时：$\bar{\mathcal{M}} = N\mu; \chi = 0$.

**Solution.**

(a) 代入配分函数的定义得

$$Z = \mathrm{e}^{\beta\mu\mathcal{H}} + \mathrm{e}^{-\beta\mu\mathcal{H}} = 2\,\mathrm{ch}(\beta\mu\mathcal{H})$$

(b) i. 自由能 $F = -NkT\ln Z = -NkT\ln(2\,\mathrm{ch}(\beta\mu\mathcal{H}))$.

ii. 熵 $S = Nk\left(\ln Z - \beta\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta}\right) = Nk[\ln(2\,\mathrm{ch}(\beta\mu\mathcal{H}) - \beta\mu\mathcal{H}\,\mathrm{th}(\beta\mu\mathcal{H}))]$.

iii. 内能 $\bar{E} = -N\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta} = -N\mu\mathcal{H}\,\mathrm{th}(\beta\mu\mathcal{H})$.

iv. 热容 $C_{\mathcal{H}} = \left(\frac{\partial\bar{E}}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} = Nk\left(\frac{\mu\mathcal{H}}{kT}\right)^2\left\{1 - \mathrm{th}^2\left(\frac{\mu\mathcal{H}}{kT}\right)\right\}$.

(c) 设原子总数为 $N$. 则处于平行与反平行的概率分别为

$$P_1 = \frac{N}{Z}\,\mathrm{e}^{\beta\mu\mathcal{H}}, \quad P_2 = \frac{N}{Z}\,\mathrm{e}^{-\beta\mu\mathcal{H}}.$$

则磁矩的期望值为

$$\bar{\mathcal{M}} = \langle\mu\rangle = P_1\mu + P_2(-\mu) = N\mu\,\mathrm{th}\left(\frac{\mu\mathcal{H}}{kT}\right).$$

(d) 由于以下极限

$$\lim_{x\to 0}\mathrm{th}\,x = x,\ \lim_{x\to\infty}\mathrm{th}\,x = 1,\ \lim_{x\to 0}\mathrm{ch}\,x = 1,\ \lim_{x\to\infty}\mathrm{ch}\,x = \infty,$$

所以在高温弱场、低温强场下

$$\lim_{T\to\infty}\bar{\mathcal{M}} = \frac{N\mu^2}{kT}\mathcal{H}, \quad \text{and} \quad \lim_{T\to 0}\bar{\mathcal{M}} = N\mu,$$

磁导率的一般表达式

$$\chi = \frac{\partial(\bar{\mathcal{M}}/V)}{\partial\mathcal{H}} = \frac{N\mu^2}{kT}\frac{1}{\mathrm{ch}^2(\mu\mathcal{H}/kT)}$$

则在在高温弱场、低温强场下

$$\lim_{T\to\infty}\chi = \frac{N\mu^2}{kT}, \quad \text{and} \quad \lim_{T\to 0}\chi = 0$$

**Problem 2.7** (林宗涵《热力学与统计物理》7.15). 粒子的态密度 $D(\epsilon)$ 定义为：$D(\epsilon)\,\mathrm{d}\epsilon$ 代表粒子的能量处于 $\epsilon$ 与 $\epsilon + \mathrm{d}\epsilon$ 之间的量子态数（见原书 §7.15）. 这里指考虑粒子的平动自由度所对应的态密度.

Mingyu Xia (Westlake ID: 20251202247) «xiamingyu@westlake.edu.cn»

(a) 设粒子的能谱（即能量与动量的关系）是非相对论性的，试分别对下列三种空间维数，求相应的态密度 $D(\epsilon)$:

i. 粒子局限在体积为 $V$ 的三维空间内运动

$$\epsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2);$$

ii. 粒子局限在面积为 $A$ 的二维平面内运动

$$\epsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2)$$

iii. 粒子局限在长度为 $L$ 的一维空间内运动

$$\epsilon = \frac{p_x^2}{2m}$$

(b) 设粒子的能谱是极端相对性的，即 $\epsilon = cp, p = |\boldsymbol{p}|$，试对空间维数分别为 1. 三维 2. 二维 3. 一维三种情况，求相应的 $D(\epsilon)$.

**Solution.**

(a) 首先计算关系 $\mathrm{d}p/\mathrm{d}\epsilon$

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\epsilon} = \frac{m}{p}$$

三维、二维、一维情况下的态密度分别为

$$\begin{aligned}
D_{3\mathrm{D}}(\epsilon) &= \frac{1}{\mathrm{d}\epsilon}\int \frac{\mathrm{d}\omega}{h^3} = \frac{1}{\mathrm{d}\epsilon}\int \frac{\mathrm{d}x\,\mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}p_y\,\mathrm{d}z\,\mathrm{d}p_z}{h^3} = \frac{V}{h^3}4\pi p^2\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\epsilon} = \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\epsilon^{1/2} \\
D_{2\mathrm{D}}(\epsilon) &= \frac{1}{\mathrm{d}\epsilon}\int \frac{\mathrm{d}x\,\mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}p_y}{h^3} = \frac{2\pi A m}{h^2} \\
D_{1\mathrm{D}}(\epsilon) &= \frac{L}{h}\int 2\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\epsilon} = \frac{L}{h}(2m)^{1/2}\epsilon^{-1/2}
\end{aligned}$$

(b) $\epsilon = cp$ 时，$\mathrm{d}p/\mathrm{d}\epsilon = \frac{1}{c}$. 只需将 (a) 中的 $\mathrm{d}p/\mathrm{d}\epsilon$ 替换为新的 $\mathrm{d}p/\mathrm{d}\epsilon$ 即可. 结果分别为

$$D_{3\mathrm{D}} = \frac{4\pi V}{(hc)^3}\epsilon^2,\ D_{2\mathrm{D}} = \frac{2\pi A}{(hc)^2}\epsilon,\ D_{1\mathrm{D}} = \frac{2L}{hc}.$$

# Lecture #3 Homework #3 [2025-09-16]

**Problem 3.1.** $N$ 个单原子分子组成的理想气体，

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$$

微观状态数的定义为

$$\Omega(E) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{E \le H \le E+\Delta E} \mathrm{d}q_1 \cdots \mathrm{d}q_{3N}\, \mathrm{d}p_1 \cdots \mathrm{d}p_{3N}$$

证明

$$\Omega(E) = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} \Delta E$$

其中 $\Sigma(E) = K \frac{V^N}{N!h^{3N}} (2mE)^{3N/2}$, $K = \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!}$.

**Solution.** *Proof.* $N$ 个分子构成的 $3N$ 维 Euclidean 空间 (动量空间) 体积为

$$V_p^{(3N)} = \int \prod_{i=1}^{3N} \mathrm{d}p_i = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3}{2}N+1)} R^{3N} = \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} R^{3N} = K R^{3N}$$

其中 $R = \sqrt{2mE}$ 为动量空间半径. 则区间 $E \sim E + \Delta E$ 内的空间壳体积为

$$\Delta V_p^{(3N)} = \frac{\partial V_p^{(3N)}}{\partial R} \Delta R = 3NKR^{3N-1} \Delta R \xlongequal{\Delta R = m\Delta E/R} 3mNK(2mE)^{(3N-2)/2} \Delta E$$

代入微观状态数的定义中

$$\Omega(E) = \frac{3NmKV^N}{N!h^{3N}} (2mE)^{(3N-2)/2} \Delta E$$

其中 $V^N = (\int \mathrm{d}^3 q_i)^N$. 注意到

$$\frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} = \frac{3NmKV^N}{N!h^{3N}} (2mE)^{3N/2-1}$$

于是证明了 $\Omega(E) = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} \Delta E$. □

**Problem 3.2.** 一维谐振子

$$H = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{k}{2} q^2$$

证明

(a) 正则方程的解是

$$q = A\cos(\omega t + \phi), \quad p = m\dot{q} = -m\omega A \sin(\omega t + \phi)$$

$A$ 为振幅，$\omega = \sqrt{k/m}$ 是频率.

(b) 振子的能量为

$$E = \frac{1}{2} m\omega^2 A^2$$

Mingyu Xia (Westlake ID: 20251202247) «xiamingyu@westlake.edu.cn»

(c) $(q,p)$ 在相空间的轨道是

$$\frac{q^2}{\frac{2E}{m\omega^2}}+\frac{p^2}{2mE}=1$$

(d) 求在能量区间 $E-\frac{\Delta}{2}\le H\le E+\frac{\Delta}{2}$，在相空间代表点的数目

$$\int_{E-\Delta/2\le H\le E+\Delta/2}\mathrm{d}q\,\mathrm{d}p$$

**Solution.**

(a) 由哈密顿正则方程

$$\dot{q}=\frac{p}{m},\quad \dot{p}=-kq$$

将 $\dot{q}$ 再次对时间求导，得运动方程

$$\ddot{q}=\frac{\dot{p}}{m}=-\frac{k}{m}q,\quad \ddot{q}+\frac{k}{m}q=0$$

则通解为

$$q=A\cos(\omega t+\phi),\quad p=m\dot{q}=-m\omega A\sin(\omega t+\phi)$$

其中 $\omega=\sqrt{k/m}$.

(b) 振子的能量为

$$E=K+V=\frac{p^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2q^2=\frac{1}{2}m\dot{q}^2+\frac{1}{2}m\omega^2q^2=\frac{1}{2}m\omega^2A^2$$

(c) 将 $p,q$ 表达式合并

$$\left(\frac{q}{A}\right)^2+\left(\frac{p}{m\omega A}\right)^2=1$$

由 $E=\frac{1}{2}mA^2$ 得 $A^2=2E/m$. 代入得相空间轨道

$$\frac{q^2}{\frac{2E}{m\omega^2}}+\frac{p^2}{2mE}=1$$

(d) $(q,p)$ 在相空间的轨道为椭圆，其面积为

$$A(E)=\pi ab=\pi\sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}\sqrt{2mE}=\frac{2\pi E}{\omega}$$

则在能量区间 $E-\frac{\Delta}{2}\le H\le E+\frac{\Delta}{2}$，相空间代表点的数目即为能量区间的对应的相空间面积

$$\int_{E-\Delta/2\le H\le E+\Delta/2}\mathrm{d}q\,\mathrm{d}p=A(E+\Delta/2)-A(E-\Delta/2)=\frac{2\pi\Delta}{\omega}$$

**Problem 3.3.** 读 Pathria 书的 §1.2，§1.3，写一个阅读笔记.

**§1.2 统计学与热力学之间的联系**

(a) **系统描述与基本假设.**

i. 两个系统 $A_1$ 和 $A_2$，分别处于平衡态，宏观态由 $(N_1, V_1, E_1)$ 和 $(N_2, V_2, E_2)$ 描述.

ii. 系统的微观状态数分别为 $\Omega_1(N_1, V_1, E_1), \Omega_2(N_2, V_2, E_2)$.

iii. 复合系统 $A^{(0)} = A_1 + A_2$ 的总能量守恒 $E^{(0)} = E_1 + E_2 = \text{Constant}$.

(b) **复合系统的微观状态数.** $\Omega^{(0)}(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E_2)$

(c) **平衡条件与最概然状态.** 平衡时，$\Omega^{(0)}$ 取最大值

$$\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} = \frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2}$$

定义 $\beta \equiv \left(\frac{\partial \ln \Omega(N,V,E)}{\partial E}\right)_{N,V}$，则平衡条件为 $\beta_1 = \beta_2$.

(d) **熵与温度的联系.** 热力学中存在关系

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} = \frac{1}{T}$$

对比统计定义 $S = k \ln \Omega$ 可得 $\beta = \frac{1}{k_B T}$，$k$ 为玻尔兹曼常数

**§1.3 统计学与热力学的进一步联系**

(a) **能量与体积交换.** 若系统间可交换能量与体积，则平衡条件为

$$\beta_1 = \beta_2 \quad \text{and} \quad \eta_1 = \eta_2$$

其中 $\eta \equiv \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V}\right)_{N,E}$.

(b) **能量、体积与粒子数交换.** 若还可交换粒子，则平衡条件为

$$\beta_1 = \beta_2, \quad \eta_1 = \eta_2, \quad \zeta_1 = \zeta_2$$

其中 $\zeta \equiv \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N}\right)_{V,E}$.

(c) **与热力学量的对应.** 由热力学基本关系

$$\mathrm{d}E = T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V + \mu\,\mathrm{d}N$$

可得 $\eta = \frac{P}{k_B T}, \zeta = -\frac{\mu}{k_B T}$.

(d) **统计热力学的核心公式.**

i. 熵: $S(N, V, E) = k \ln \Omega(N, V, E)$. ii. 强度量: $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V}, \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,E}, -\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,E}$.

Mingyu Xia (Westlake ID: 20251202247) «xiamingyu@westlake.edu.cn»

**Problem 3.4.** 经典单原子分子理想气体，忽略气体内部自由度，用正则系综求内能，物态方程和熵.

**Solution.** 考虑单粒子的 Hamiltonian，对于理想气体

$$H(\boldsymbol{p},\boldsymbol{q}) = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}$$

无势能，与 $\boldsymbol{q}$ 无关. 单粒子的配分函数为

$$Z_0 = \frac{1}{h^3}\int_V \mathrm{d}^3\boldsymbol{q}\int_{\mathbb{R}^3} \mathrm{e}^{-\beta H} = \frac{V}{h^3}\left(\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\beta p_i^2/(2m)}\,\mathrm{d}p_i\right)^3$$

其中 $i = x, y, z$, $\beta = (k_B T)^{-1}$. 这里利用了单粒子三个自由度之间的对称性，并引入量子相空间尺度 $h^3$ 作无量纲化. 利用 Gaussian 积分

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\beta p_i^2/(2m)}\,\mathrm{d}p_i = \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}$$

单粒子的配分函数可写做

$$Z_0 = \frac{V}{h^3}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} = \frac{V}{\lambda^3}$$

其中 $\lambda \equiv \sqrt{\frac{\beta h^2}{2\pi m}}$ 为 de Broglie 波长. 接下来考虑 $N$ 个不可区分粒子的配分函数，其可近似为

$$Z_N = \frac{Z_0^N}{N!} = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N$$

其中因子 $N!$ 为 Gibbs 修正，为了解不可区分性.

(a) 内能

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_N \xlongequal[\ln Z_N = N\ln Z_0 - \ln N!]{\text{Stirling identity}} -N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_0 = \frac{3}{2}Nk_BT$$

(b) 状态方程. 系统的自由能

$$F = -k_BT\ln Z_N \xlongequal[\ln Z_N = N\ln Z_0 - \ln N!]{\text{Stirling identity}} -Nk_BT\left[\ln\left(\frac{V}{N\lambda^3}\right)+1\right]$$

由热力学关系 $p = -(\partial F/\partial V)_T$ 得

$$p = k_BT\frac{\partial}{\partial V}\ln Z_N = \frac{nk_BT}{V}$$

于是状态方程为

$$pV = Nk_BT$$

(c) 熵. 由 $S = -(\partial F/\partial T)_V$ 得

$$S = k_B\ln Z_N + k_BT\frac{\partial}{\partial T}\ln Z_N = Nk_B\left[\ln\left(\frac{V}{N\lambda^3}+1\right)\right] + \frac{3}{2}k_BT = Nk\left\{\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{4\pi m}{\beta h^3}\right)^{3/2}\right]+\frac{5}{2}\right\}$$

这里在 Stirling 公式的基础上做了一阶 Taylor 展开.

**Problem 3.5** (林宗涵《热力学与统计物理》8.1). 设有 $N$ 个粒子组成的系统处于平衡态，满足经典极限条件.

(a) 试由正则系统的几率分布导出系统微观能量处在 $E$ 与 $E+\mathrm{d}E$ 之间的几率 $P(E)\,\mathrm{d}E$（$P(E)$ 为正则系综按能量的几率分布）.

(b) 证明使 $P(E)$ 取得极大值的能量满足方程

$$\frac{\Sigma''(E)}{\Sigma(E)}=\beta$$

其中 $\Sigma(E)$ 定义为

$$\Sigma(E)=\frac{1}{N!h^s}\int_{H\le E}\mathrm{d}\Omega$$

$H=H(q_1,\cdots,q_s;p_1,\cdots,p_s)$ 为系统的 Hamiltonian.

(c) 将上述结果用到单原子分子理想气体，证明

$$E=\left(\frac{3N}{2}-1\right)\frac{1}{\beta}\approx\frac{3}{2}Nk_BT.$$

这个结果说明什么?

**Solution.**

(a) 在正则系综中，系统处于某一微观状态 $i$ 的几率为:

$$p_i=\frac{1}{Z}\,\mathrm{e}^{-\beta E_i},\quad \text{and}\quad Z=\sum_i\mathrm{e}^{-\beta E_i}$$

系统的微观状态数函数

$$\Sigma(E)=\frac{1}{N!h^{3N}}\int_{H\le E}\mathrm{d}\Omega=\frac{1}{N!h^{3N}}\int_V\mathrm{d}^{3N}\boldsymbol{q}\int_{H\le E}\mathrm{d}^{3N}\boldsymbol{p}=\frac{V^N}{N!h^{3N}}\frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2+1)}$$

则系统处在能量区间 $E\sim E+\mathrm{d}E$ 之间的概率为

$$P(E)\,\mathrm{d}E=p_i(\Sigma(E+\mathrm{d}E)-\Sigma(E))=\frac{1}{Z}\,\mathrm{e}^{-\beta E_i}\Sigma'(E)\,\mathrm{d}E$$

(b) $P(E)$ 最大时，$\frac{\mathrm{d}P(E)}{\mathrm{d}E}=0$，即

$$\frac{\mathrm{d}P(E)}{\mathrm{d}E}=-\frac{\beta}{Z}\,\mathrm{e}^{-\beta E_i}\Sigma'(E)+\frac{1}{Z}\,\mathrm{e}^{-\beta E_i}\Sigma''(E)=0$$

由此得 $\Sigma''(E)/\Sigma'(E)=\beta$.

(c) 展开 (b) 中的结论

$$\frac{-\frac{3N}{2E}\Sigma(E)+\frac{3N}{2E}\frac{3N}{2E}\Sigma(E)}{\frac{3N}{2E}\Sigma(E)}=\frac{3N-2}{2E}=\beta$$

由此得最概然能量

$$E=\frac{1}{\beta}\left(\frac{3}{2}N-1\right)\xlongequal{N\gg1}\frac{3}{2}Nk_BT$$

表明使 $P(E)$ 取极大值的能量即平均能量，体现了统计物理中的大数定律.

**Problem 3.6** (林宗涵《热力学与统计物理》8.2). 有两种不同分子组成的混合理想气体，处于平衡态. 设该气体满足经典极限条件；且可把分子当作质点（即忽略其内部运动自由度）. 试用正则系统求该气体的 $p, \bar{E}, S, \mu_i$ $(i = 1, 2)$.

**Solution.** 设第一种与第二种分子数分别为 $N_1, N_2$, 微观能量分别为 $\epsilon_i, \epsilon_j$. 则混合理想气体的微观总能量为

$$E = E_1 + E_2 = \sum_{i=1}^{N_1} \epsilon_i + \sum_{i=1}^{N_1} \epsilon_j$$

由 **Problem 3.4**: 单粒子的配分函数，则两种分子的配分函数分别为

$$Z^{(1,2)} = \frac{Z_0^{(1,2)}}{N_{1,2}!}, \quad Z_0^{(1,2)} = \frac{V}{h^3}\left(\frac{2\pi m_{1,2}}{\beta}\right)^{3/2}$$

则系统的配分函数为

$$Z_{N_1,N_2} = Z_{N_1} Z_{N_2} = N_1 \ln Z^{(1)} - \ln N_1! + N_2 \ln Z^{(2)} - \ln N_2!$$

则气体的参数为

$$\begin{aligned}
p &= \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V} \ln Z_{N_1,N_2} = \frac{(N_1+N_2)k_B T}{V}, \\
\bar{E} &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{N_1,N_2} = (N_1+N_2)\frac{3}{2}k_B T, \\
S &= k(\ln Z_{N_1,N_2} - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{N_1,N_2}) = \sum_{i=1,2} N_i k_B \left\{ \frac{3}{2}\ln T + \ln \frac{V}{N_i} + \left[\frac{5}{2} + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi m_i k_B}{h^2}\right)\right]\right\}, \\
\mu_i &= \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \bar{E} - TS}{\partial N_i}\right)_{T,V} = -k_B T\left[\frac{3}{2}\ln T + \ln \frac{V}{N_i} + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi m_i k_B}{h^2}\right)\right]
\end{aligned}$$

**Problem 3.7** (林宗涵《热力学与统计物理》8.3). 有一极端相对论性的理想气体，粒子的能谱为 $\epsilon = cp$（$p = |\boldsymbol{p}|$，$c$ 为光速），并满足非简并条件. 设粒子的内部运动自由度可以忽略（即可将粒子看成质点）. 试用正则系综求该气体的 $p, \bar{E}, S, \mu, C_v, C_p$.

**Solution.** 此时单粒子的配分函数为

$$Z_0 = \frac{1}{h^2}\int_V \mathrm{d}^3\boldsymbol{q} \int_{\mathbb{R}^2} \mathrm{d}^3\boldsymbol{q}\, \mathrm{e}^{-\beta\epsilon} = \frac{V}{h^3}\int_0^\infty \mathrm{e}^{-\beta c p} 4\pi p^2 \,\mathrm{d}p = \frac{8\pi V}{(hc)^3}(k_B T)^3$$

系统的配分函数仍然成立

$$Z_N = \frac{Z_0}{N!} = \frac{V^N T^{3N}}{N!}\left[\frac{8\pi k_B^3}{(hc)^3}\right]^N$$

则该系统的参数分别为

$$\begin{aligned}
p &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial - k_B T \ln Z_N}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{N k_B T}{V}, \quad \bar{E} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}(F/T) = 3N k_B T, \\
S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = N k_B \left\{3\ln T + \ln \frac{V}{N} + \left[4 + \ln \frac{8\pi k_B^3}{(hc)^3}\right]\right\}, \\
\mu &= -k_B T\left\{3\ln T + \ln \frac{V}{N} + \ln\left[\frac{8\pi k_B^3}{(hc)^3}\right]\right\}, \quad C_v = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V = 3N k_B, \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = 4N k_B
\end{aligned}$$

其中焓 $H \equiv \bar{E} + pV = 4N k_B T$.

**Problem 3.8** (林宗涵《热力学与统计物理》8.6)**.** 设被吸附在液体表面上的分子形成一种二维气体，分子之间相互作用为两两作用的短程力，且只与两分子的质心距离有关. 试根据正则系综，证明在第二位力系数的近似下，该气体的物态方程为

$$pA = Nk_BT\left(1 + \frac{B_2}{A}\right)$$

其中 $A$ 为液面的面积，$B_2$ 由下式给出

$$B_2 = -\frac{N}{2}\int (\mathrm{e}^{-\phi(r)/k_BT} - 1)2\pi r\,\mathrm{d}r$$

**Solution.** 气体的 Hamiltonian 为

$$H = K + \Phi = \sum_{i=1}^{N}\frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m} + \sum_{i<j}\phi_{ij}$$

其中 $U = \sum_{i<j}\phi(r_{ij})$ 对二维气体，配分函数为

$$Z_N = \frac{1}{N!h^{2N}}\int \mathrm{e}^{-\beta H}\,\mathrm{d}^{2N}\boldsymbol{q}\,\mathrm{d}^{2N}\boldsymbol{p}$$

单个粒子的动量积分为

$$\frac{1}{h^2}\int \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right)\mathrm{d}^2\boldsymbol{p} = \frac{2\pi mk_BT}{h^2} = \lambda_T^{-2}$$

所以气体的配分函数为

$$Z_N = \frac{1}{N!\lambda_T^{2N}}\int_{A^N}\mathrm{e}^{-\beta\sum_{i<j}\phi_{ij}}\prod_{i=1}^{N}\mathrm{d}^2\boldsymbol{q}_i = \frac{1}{N!\lambda_T^{2N}}Q_N$$

其中 $Q_N$ 为位形积分. 使用 Mayer 函数 $f_{ij} = \mathrm{e}^{-\beta\phi_{ij}} - 1$，位形积分在第二位力系数近似下可展开为

$$Q_N \approx \int_{A^N}\left(1 + \sum_{i<j}f_{ij}\right)\prod_{i=1}^{N}\mathrm{d}^2\boldsymbol{q}_i = A^N\left(1 + \frac{N^2}{2A}\int f_{12}2\pi r\,\mathrm{d}r_1\right)$$

其中 $f_{12} = f(\boldsymbol{q}_1 - \boldsymbol{q}_2), \mathrm{d}^2\boldsymbol{r}_1 = 2\pi r_1\,\mathrm{d}r_1$. 令 $B_2 = -\frac{N}{2}\int f_{12}\,\mathrm{d}^2\boldsymbol{r}_1$，则位形积分的对数可写做

$$\ln Q_N = N\ln A + \ln\left(1 - \frac{N}{A}B_2\right) \approx N\ln A - \frac{N}{A}B_2$$

对二维气体，正则系综压强为

$$p = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial A}\ln Z_N \approx Nk_BT\left(1 + \frac{B_2}{A}\right)$$

**Problem 3.9** (林宗涵《热力学与统计物理》8.7)**.** 物质磁性的起源是纯量子力学性质的，这一点可以从玻尔-范列文（Bohr-van Leeuwen）定理看出. 该定理可以表述为：遵从经典力学和经典统计力学的系统的磁化率严格等于零.

*Remark.* 由公式 $\chi = \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial \mathcal{H}}\right)_{T,V}$, $\mathcal{M} = -\left(\frac{\partial F}{\partial \mathcal{H}}\right)_{T,V}$ 及 $F = -k_B T \ln Z_N$，只需证明正则系综的配分函数 $Z_N$ 与磁场 $\mathcal{H}$ 无关即可. 设矢势为 $\boldsymbol{A}$（磁场由 $\boldsymbol{A}$ 定出），处于磁场中的 $N$ 个带电粒子系统的微观总能量（即系统的 Hamiltonian）可以表为

$$E = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2m}\left(\boldsymbol{p}_i + \frac{e_i}{c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_i)\right)^2 + \Phi(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N),$$

其中 $\Phi$ 代表粒子之间的相互作用能. 由正则系统出发，在满足经典极限条件下，证明 $Z_N$ 与 $\boldsymbol{A}$ 无关.

**Solution.** 正则系统的配分函数为

$$Z_N = \frac{1}{N! h^{3N}}\left\{\int_{V^N} \mathrm{e}^{-\beta\phi(\boldsymbol{q}_1,\cdots,\boldsymbol{q}_N)} \prod_{i=1}^{N} \mathrm{d}^3\boldsymbol{q}_N\right\}\left\{\int_{\mathbb{R}^{3N}} \exp\left[-\beta \sum_i \left(\boldsymbol{p}_i + \frac{e_i}{c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{q}_i)\right)^2 / 2m\right] \prod_{i=1}^{N} \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}_i\right\}$$

做动量积分的变量变换，令

$$\boldsymbol{p}_i' = \boldsymbol{p}_i + \frac{e_i}{c}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_i)$$

由多重积分变换

$$\prod_{i=1}^{N} \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}_i = |J| \prod_{i=1}^{N} \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}_i'$$

其中 Jacobian 为

$$J = \frac{\partial(p_{1_x}, p_{1_y}, p_{1_z}, \ldots, p_{N_x}, p_{N_y}, p_{N_z})}{\partial(p'_{1_x}, p'_{1_y}, p'_{1_z}, \ldots, p'_{N_x}, p'_{N_y}, p'_{N_z})}$$

由于 $\partial p_i / \partial \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_i) = 0$，所以 $J = 1$，$Z_N$ 与 $\boldsymbol{A}$ 无关.

**Problem 3.10.** 用巨正则系综计算单原子理想气体的热力学函数.

**Solution.** 单粒子配分函数

$$Z_1 = \frac{V}{\lambda^3}, \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

由此得巨配分函数和巨势

$$\Xi = \exp\left(\mathrm{e}^{\beta\mu} Z_1\right) = \exp\left(\mathrm{e}^{\beta\mu}\frac{V}{\lambda^3}\right), \quad \Omega = -k_B T \ln \Xi = -k_B T\, \mathrm{e}^{\beta\mu}\frac{V}{\lambda^3}$$

粒子数

$$\langle N \rangle = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \mathrm{e}^{\beta\mu}\frac{V}{\lambda^3} \quad \Longrightarrow \quad \mathrm{e}^{\beta\mu} = \frac{\langle N \rangle \lambda^3}{V}$$

内能

$$U = \sum_{\boldsymbol{p}} \varepsilon_{\boldsymbol{p}} \langle n_{\boldsymbol{p}} \rangle = \mathrm{e}^{\beta\mu}\frac{V}{h^3}\int \frac{p^2}{2m}\,\mathrm{e}^{-\beta p^2/(2m)}\,\mathrm{d}^3 p = \frac{3}{2\beta}\,\mathrm{e}^{\beta\mu}\frac{V}{\lambda^3} = \frac{3}{2}\langle N \rangle k_B T$$

压强

$$P = -\frac{\Omega}{V} = k_B T\,\mathrm{e}^{\beta\mu}\frac{1}{\lambda^3} = \frac{\langle N \rangle k_B T}{V} \quad \Longrightarrow \quad PV = \langle N \rangle k_B T$$

由 $\Omega = U - TS - \mu\langle N \rangle$ 得熵

$$S = \frac{U - \mu\langle N \rangle - \Omega}{T} = \langle N \rangle k_B\left[\frac{5}{2} - \ln(n\lambda^3)\right], \quad n = \frac{\langle N \rangle}{V}$$

**Problem 3.11** (林宗涵《热力学与统计物理》8.9). 试用巨正则系综求解题 **Problem 3.7**，并于正则系综的结果比较.

**Solution.** 由 **Problem 3.7** 中单粒子的配分函数 $Z = \frac{8\pi V}{(hc)^3}\beta^{-3}$ 得巨正则系综函数

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(\mathrm{e}^{-\alpha} Z)^N}{N!} = \exp(\mathrm{e}^{-\alpha} Z), \quad \ln \Xi = \mathrm{e}^{-\alpha} Z = \frac{8\pi V}{(hc)^3}\beta{-3}$$

利用巨正则系综求解系统的参数为

$$\begin{aligned}
\bar{N} &= -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi = \mathrm{e}^{-\alpha} Z, \quad \mu = -k_B T \ln \frac{Z}{N} = -k_B T \left[ 3 \ln T + \ln \frac{V}{N} + \ln \left[ \frac{8\pi k^3}{(hc)^3} \right] \right], \\
\bar{E} &= -\frac{\partial}{\partial p} \ln \Xi = 3\bar{N} k_B T, \quad p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi = \frac{\bar{N} k_B T}{V} = \frac{\bar{E}}{3V}, \\
S &= k_B \left( \ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln X - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right) = \bar{N} k \left\{ 3 \ln T + \ln \frac{V}{\bar{N}} + \left[ 4 + \ln \left( \frac{8\pi k_B^3}{(hc)^3} \right) \right] \right\}, \\
C_V &= \left( \frac{\partial}{\partial T} \bar{E} \right)_V = 3N k_B, \quad C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = 4N k_B
\end{aligned}$$

结果与 **Problem 3.7** 一致.

**Problem 3.12** (林宗涵《热力学与统计物理》8.10). 证明熵的下列公式.

(a) 对正则系综，$S = -k \sum_s \rho_s \ln \rho_s$，其中 $\rho_s = \frac{1}{Z_N} \mathrm{e}^{-\beta E_s}$ 为正则系综的几率分布.

(b) 对巨正则系综，$S = -k \sum_N \sum_s \rho_{N_s} \ln \rho_{N_s}$，其中 $\rho_{N_s} = \frac{1}{\Xi} \mathrm{e}^{-aN - \beta E_s}$ 为巨正则系综的几率分布.

**Solution.**

(a) *Proof.* 由熵的定义出发

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{\partial - kT \ln Z}{\partial T} = k \ln Z + \frac{\langle E \rangle}{T}$$

其中 $Z = \sum_s \mathrm{e}^{-\beta E_s}$, $\beta = (kT)^{-1}$, $\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_s E_s \mathrm{e}^{-\beta E_s}$. 将正则系综概率分布 $\rho_s = \frac{1}{Z} \mathrm{e}^{-\beta E_s}$ 代入题目中正则系综中 $S$ 的右式

$$-k \sum_s \rho_s \ln \rho_s = -k \sum_s \rho_s \ln \left( \frac{1}{Z} \mathrm{e}^{-\beta E_s} \right) = k \ln Z + k\beta \langle E \rangle$$

结果和 $S = -\partial F / \partial T$ 的表达式一致. □

(b) *Proof.* 类似的，从巨势 $\Omega \equiv -kT \ln \Xi$ 出发，熵的表达式为

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T} = k \ln \Xi + \frac{\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle}{T}$$

其中巨正则系综几率分布 $\Xi = \sum_{N,s} \exp[\beta(\mu N - E_s)]$. 从熵的定义出发可得

$$S = -k \sum_N \sum_s \rho_{N_s} \ln \rho_{N_s} = -k \sum_{N,s} \rho_{N_s} (-\ln \Xi + \beta \mu N - \beta E_s) = k \ln \Xi + k\beta\mu \langle N \rangle - k\beta \langle E \rangle$$

结果和 $S = -\partial \Omega / \partial T$ 的表达式一致. □

Mingyu Xia (Westlake ID: 20251202247) «xiamingyu@westlake.edu.cn»

**Problem 3.13** (林宗涵《热力学与统计物理》8.12). 设有一 $N$ 个相互作用可以忽略的粒子（可看成质点）组成的系统，在满足经典极限的条件下，巨正则系综的几率分布为

$$\rho_N(q_1,\ldots,p_{3N})\,\mathrm{d}\Omega_N = \frac{1}{\Xi N! h^{3N}}\,\mathrm{e}^{-\alpha N-\beta E_N(q_1,\ldots,p_{3N})}\,\mathrm{d}\Omega_N$$

(a) 试证明巨正则系综的总粒子数是 $N$ 的几率为

$$P(N) = \frac{1}{\Xi}\,\mathrm{e}^{-\alpha N} Z_N,$$

其中 $Z_N$ 是总粒子数为 $N$ 时的正则系综配分函数.

(b) 证明使 $P(N)$ 取极大的总粒子数满足下面的关系

$$\alpha = \frac{\partial \ln Z_N}{\partial N}.$$

（证明时，直接求 $\ln P(N)$ 的极大更方便.）

(c) 上式进一步可化为

$$N = \mathrm{e}^{-a} Z$$

其中 $Z$ 为单粒子的配分函数，即 $Z = \frac{V}{h^3}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}$. 上述结果说明什么？

**Solution.**

(a) 巨正则系综的总粒子数是 $N$ 的几率可写做微观态的几率对相空间的积分

$$P(N) = \int \rho_N(q_1,\ldots,q_{3N};p_1,\ldots,p_{3N})\,\mathrm{d}\Omega_N = \frac{1}{\Xi N! h^{3N}}\,\mathrm{e}^{-\alpha N}\int \mathrm{e}^{-\beta E_N}\,\mathrm{d}\Omega_N$$

由于 $N$ 个粒子的正则系综配分函数为

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

所以可得 $P(N) = \frac{1}{\Xi}\,\mathrm{e}^{-\alpha N} Z_N$.

(b) 在 $P(N)$ 取极大时，$\frac{\partial P}{\partial N} = 0$. 将 (a) 中的表达式取对数并对 $N$ 求导得

$$\frac{\partial \ln P(N)}{\partial N} = -\alpha + \frac{\partial \ln Z_N}{\partial N} = 0$$

于是得 $\alpha = \partial \ln Z_N/\partial N$.

(c) 考虑 $N$ 个可忽略相互作用的粒子，系统的配分函数为

$$Z_N = \frac{Z_0}{N!}$$

其中 $Z_0 = \frac{V}{h^3}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}$. 对系统的配分函数取对数并对 $N$ 求导得

$$\frac{\partial \ln Z_N}{\partial N} = \ln Z - \ln N = \ln\frac{Z}{N} = \alpha$$

由此得 $N = \mathrm{e}^{-\alpha} Z\bar{N}$. 即使 $P(N)$ 取极大值的 $N$ 就是平均值 $\bar{N}$.

# Lecture #4 Homework #4 [2025-09-23]

**Problem 4.1.** 理想费米气体的巨配分函数为

$$Z_G = \mathrm{Tr}\exp\left\{-\beta\sum_p[\epsilon(p)-\mu]\hat{n}_p\right\}$$

其中 $\hat{n}_p$ 的本征值为 0 或 1. 证明

(a) $Z_G = \prod_p(1+\mathrm{e}^{-\beta(\epsilon(p)-\mu)})$

(b) 根据热力学关系求 $U=\sum_p\epsilon(p)\hat{n}_p$ 和 $\langle N\rangle=\sum_p\hat{n}_p$.

(c) 若 $\epsilon(p)=\frac{p^2}{2m}$，$\sum_p\to V\int\frac{\mathrm{d}^3p}{(2\pi^3)}$，求 $T=0$ 时 $\langle N\rangle$ （设 $\mu=\epsilon_F$ 是费米能）.

(d) 证明 $T>0$，$\beta_{\epsilon_F}\gg 1$ 时，

$$\frac{\langle N\rangle}{V}=\frac{(2m\mu)^{1/2}}{6\pi^2}\left[1+\frac{\pi^2}{8}(\beta\mu)^{-2}+\frac{7\pi^4}{640}(\beta\mu)^{-4}+\cdots\right]$$
$$\frac{U}{V}=\frac{(2m\mu)^{3/2}}{10\pi^2}\left[1+\frac{5\pi^2}{8}(\beta\mu)^{-2}-\frac{7\pi^4}{384}(\beta\mu)^{-4}+\cdots\right]$$

积分公式

$$\int_0^\infty\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{e}^{-\alpha+u}+1}\left(\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}u}\right)=\varphi(u)+2\sum_{n=1}^\infty C_{2n}\left(\frac{\mathrm{d}^{2n}\varphi}{\mathrm{d}u^{2n}}\right)_{u=\alpha},\quad C_m=\sum_{k=1}^\infty\frac{(-1)^{k+1}}{k^m},\ C_2=\frac{\pi^2}{12},\ C_4=\frac{7\pi^2}{720}$$

**Solution.**

(a) 对 $n_p=0$ 与 $n_p=1$ 的情况求和

$$Z_G=\prod_p\sum_{n_p=0}^1\mathrm{e}^{-\beta[\epsilon(p)-\mu]n_p}=\prod_p\Big[1+\mathrm{e}^{-\beta(\epsilon(p)-\mu)}\Big].$$

(b) 巨势 $\Omega=-\frac{1}{\beta}\ln Z_G=-\frac{1}{\beta}\sum_p\ln\Big[1+\mathrm{e}^{-\beta(\epsilon(p)-\mu)}\Big]$，由热力学关系：

$$\langle N\rangle=-\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V}=\sum_p\frac{1}{e^{\beta(\epsilon(p)-\mu)}+1},\quad U=\sum_p\frac{\epsilon(p)}{e^{\beta(\epsilon(p)-\mu)}+1}.$$

(c) $T=0$ 时 $\mu=\epsilon_F$，$\langle n_p\rangle=\Theta(\epsilon_F-\epsilon(p))$，

$$\frac{\langle N\rangle}{V}=\frac{1}{(2\pi)^3}\int_0^{p_F}4\pi p^2\,\mathrm{d}p=\frac{p_F^3}{6\pi^2}=\frac{(2m\epsilon_F)^{3/2}}{6\pi^2}.$$

(d) 令 $\varphi(\epsilon)=\frac{2}{3}\epsilon^{3/2}$，则 $\varphi'(\epsilon)=\epsilon^{1/2}$，利用 Sommerfeld 展开：

$$\int_0^\infty\frac{\epsilon^{1/2}\,\mathrm{d}\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu)}+1}=\varphi(\mu)+2\sum_{n=1}^\infty C_{2n}\varphi^{(2n)}(\mu)\beta^{-2n},$$

其中 $C_2 = \frac{\pi^2}{12}, C_4 = \frac{7\pi^4}{720}$，代入得

$$\frac{\langle N\rangle}{V} = \frac{(2m)^{3/2}}{6\pi^2}\mu^{3/2}\left[1 + \frac{\pi^2}{8}(\beta\mu)^{-2} + \frac{7\pi^4}{640}(\beta\mu)^{-4} + \cdots\right].$$

对 $U$，取 $\varphi(\epsilon) = \frac{2}{5}\epsilon^{5/2}$，得：

$$\frac{U}{V} = \frac{(2m)^{3/2}}{10\pi^2}\mu^{5/2}\left[1 + \frac{5\pi^2}{8}(\beta\mu)^{-2} - \frac{7\pi^4}{384}(\beta\mu)^{-4} + \cdots\right].$$

**Problem 4.2.** 声子的状态可用一组整数 $\{n_{k\lambda}\}$ 来表征（$\lambda = 1, 2, 3$ 是声波的偏振方向），能量为 $E_{\{n_{\boldsymbol{k}\lambda}\}} = \sum_{\boldsymbol{k}\lambda}(n_{\boldsymbol{k}\lambda} + \frac{1}{2})\omega_{0\lambda}(\boldsymbol{k})$. 在低能近似下，$\omega_{01,2}(\boldsymbol{k}) = c_T k, \omega_{03}(\boldsymbol{k}) = c_L k$.

(a) 利用 $Z = \prod_{\boldsymbol{k}\lambda}\sum_{n_{k\lambda}}^{\infty} \mathrm{e}^{-\beta(n_{\boldsymbol{k}\lambda}+\frac{1}{2})\omega_{0\lambda}}$，求 $Z$ 和 $F$ （用 $\langle n_{\boldsymbol{k}\lambda}\rangle[1 - \mathrm{e}^{-\beta\omega_{0\lambda}}]^{-1}$ 表达）.

(b) 设 $\omega_T$ 和 $\omega_L$ 是横、纵声子的频率上限，把 $\omega$ 连续化，写出 $F$.

**Solution.**

(a) 配分函数

$$Z = \prod_{\boldsymbol{k},\lambda}\sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\beta(n+\frac{1}{2})\omega_{0\lambda}(\boldsymbol{k})} = \prod_{\boldsymbol{k},\lambda}\frac{e^{-\beta\omega_{0\lambda}/2}}{1 - \mathrm{e}^{-\beta\omega_{0\lambda}}}$$

自由能

$$F = -\frac{1}{\beta}\ln Z = \sum_{\boldsymbol{k},\lambda}\left[\frac{\omega_{0\lambda}}{2} + \frac{1}{\beta}\ln\left(1 - \mathrm{e}^{-\beta\omega_{0\lambda}}\right)\right]$$

利用 $\langle n_{\boldsymbol{k}\lambda}\rangle = (e^{\beta\omega_{0\lambda}} - 1)^{-1}$，有

$$1 - \mathrm{e}^{-\beta\omega_{0\lambda}} = \frac{1}{\langle n_{\boldsymbol{k}\lambda}\rangle + 1}$$

因此

$$F = \sum_{\boldsymbol{k},\lambda}\left[\frac{\omega_{0\lambda}}{2} - \frac{1}{\beta}\ln(\langle n_{\boldsymbol{k}\lambda}\rangle + 1)\right]$$

(b) 横模 $\omega = c_T k$（2 支），纵模 $\omega = c_L k$（1 支），频率上限分别为 $\omega_T$、$\omega_L$. 态密度

$$g_T(\omega) = \frac{V}{\pi^2}\frac{\omega^2}{c_T^3}, \quad g_L(\omega) = \frac{V}{2\pi^2}\frac{\omega^2}{c_L^3}$$

自由能

$$F = \frac{V}{\pi^2 c_T^3}\int_0^{\omega_T}\omega^2\left[\frac{1}{2}\omega + \frac{1}{\beta}\ln\left(1 - \mathrm{e}^{-\beta\omega}\right)\right]d\omega + \frac{V}{2\pi^2 c_L^3}\int_0^{\omega_L}\omega^2\left[\frac{1}{2}\omega + \frac{1}{\beta}\ln\left(1 - \mathrm{e}^{-\beta\omega}\right)\right]d\omega$$

**Problem 4.3.** 粒子数守恒的玻色子系统，巨配分函数为 $Z_G = \prod_{N=0}^{\infty}\sum_{\{n_p\}} \mathrm{e}^{-\beta\sum_{\boldsymbol{p}}(\epsilon(\boldsymbol{p})-\mu)}$，求和 $\sum_{\{n_p\}} 1 = N$.

(a) 证明 $Z_G = \prod_{\boldsymbol{p}}[1 - \mathrm{e}^{-\beta(\epsilon(\boldsymbol{p})-\mu)}]^{-1}$.

(b) 若 $\epsilon(p)=\frac{p^2}{2m}$，在把求和化作积分后，证明

$$\ln Z_G = V\left(\frac{m}{2\pi\beta}\right)^{3/2} g_{5/2}(\beta\mu),\ g_k(\beta\mu)=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\mathrm{e}^{n\beta\mu}}{n^k}$$

(c) $g_k(\nu)$ 只在 $\nu\le 0$ 才收敛，即对玻色子化学势最大为 0. 说明存在临界密度 $n_c=\left(\frac{m}{2\pi\beta}\right)^{3/2} g_{3/2}(0)$，当密度 $n\le n_c, \mu\le 0$. 反之，对给定 $n$，有一个临界温度 $T_c^{-1}=\frac{km}{2\pi}\left(\frac{g_{3/2}(0)}{n}\right)^{2/3}$，当 $T\ge T_c$, $\mu\le 0$. 问将温度降到 $T<T_c$，会发生什么物理现象?

(d) $\langle n\rangle=[1-\mathrm{e}^{-\beta(\epsilon(\boldsymbol{p})-\mu)}]^{-1}$ 在 $p=0$ 时是无意义的，$\langle N\rangle$ 中的 $p=0$ 部分应单独写出

$$\langle N\rangle = N_0+\frac{(2m)^{3/2}V}{(2\pi)^2}\int_{0^+}^{\infty}\mathrm{d}\epsilon\epsilon^{1/2}(\mathrm{e}^{\beta\epsilon}-1)$$

证明 $T<T_c$ 时，$N_0/V$ 是一个宏观量

$$\frac{N_0}{V}=n\left(1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\right)$$

**Solution.**

(a) *Proof.* 巨正则系综对每个单粒子态独立求和（对玻色子 $n_p=0,1,2,\dots$）

$$Z_G=\prod_{\boldsymbol{p}}\sum_{n_p=0}^{\infty}\mathrm{e}^{-\beta(\epsilon(\boldsymbol{p})-\mu)n_p}$$

于是几何级数的求和结果为

$$\sum_{n=0}^{\infty}\mathrm{e}^{-\beta(\epsilon-\mu)n}=\frac{1}{1-\mathrm{e}^{-\beta(\epsilon-\mu)}},\quad \mu<\epsilon$$

最终得到

$$Z_G=\prod_{\boldsymbol{p}}\left[1-\mathrm{e}^{-\beta(\epsilon(\boldsymbol{p})-\mu)}\right]^{-1}\square$$

(b) *Proof.* 已知恒等式

$$-\ln(1-\mathrm{e}^{-\beta(\epsilon-\mu)})=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{e^{n\beta\mu}\,\mathrm{e}^{-n\beta\epsilon}}{n}$$

于是，在三维连续极限下

$$\ln Z_G=-\sum_{\boldsymbol{p}}\ln\left[1-\mathrm{e}^{-\beta(\epsilon(\boldsymbol{p})-\mu)}\right]=\sum_{\boldsymbol{p}}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{e^{n\beta\mu}}{n}\,\mathrm{e}^{-n\beta p^2/(2m)}$$

对 $\boldsymbol{p}$ 积分

$$\sum_{\boldsymbol{p}}\mathrm{e}^{-n\beta p^2/(2m)}\to\frac{V}{(2\pi)^3}\int\mathrm{d}^3p\,\mathrm{e}^{-n\beta p^2/(2m)}=\frac{V}{(2\pi)^3}\left(\frac{2\pi m}{n\beta}\right)^{3/2}$$

因此

$$\ln Z_G=V\left(\frac{m}{2\pi\beta}\right)^{3/2}g_{5/2}(\beta\mu),\quad g_k(z)=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{z^n}{n^k}=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\mathrm{e}^{n\beta\mu}}{n^k}\square$$

(c) 粒子数密度：

$$n = \frac{1}{V}\frac{\partial \ln Z_G}{\partial(\beta\mu)} = \frac{1}{\lambda_T^3} g_{3/2}(e^{\beta\mu}).$$

$g_{3/2}(z)$ 在 $z \leq 1$ 收敛，故 $\mu \leq 0$。临界密度：

$$n_c = \frac{1}{\lambda_T^3} g_{3/2}(1) = \left(\frac{m}{2\pi\beta}\right)^{3/2} \zeta(3/2).$$

当 $n > n_c$ 或 $T < T_c$ 时发生 Bose - Einstein 凝聚，$\mu \to 0^-$，宏观占据基态.

(d) $T < T_c$ 时 $\mu \approx 0$，总粒子数：

$$N = N_0 + \frac{V}{\lambda_T^3} g_{3/2}(1) = N_0 + N\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2},$$

所以

$$\frac{N_0}{V} = n\left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\right].$$

# 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

§ 7.4 Ising 模型：§ 7.4.1 平均场近似

§ 7.4.2 一维伊辛模型的精确解

§ 7.4.3 二维伊辛模型的精确解

§ 7.4.4 1+1 维量子伊辛模型

§ 7.5 重整化群: § 7.5.1 实空间 RG

§ 7.5.2 举例：一维伊辛模型

§ 7.6 数值重整化群和 DMRG 简介：

§ 7.6.1 动量空间 RG；

§ 7.6.2 Wilson's 数值 RG

§ 7.6.3 DMRG 简介

§ 7.7 Kosterlitz-Thouless 相变

第八章　非平衡态统计物理

§ 8.1 引言

§ 8.2 Boltzmann 积分微分方程： § 8.2.1 漂移项的计算；

§ 8.2.1 碰撞项的计算

§ 8.3 H 定理，H 函数和熵

§ 8.4 Boltzmann 方程的应用

§ 8.5 线性响应理论：力学扰动

§ 8.6 线性响应理论：热力学扰动

§ 8.7 涨落现象：热力学量：§ 8.7.1 准热力学理论；

§ 8.7.2 高斯分布；

§ 8.7.3 涨落的空间关联

§ 8.8 涨落现象：随机外力和布朗运动：

§ 8.8.1 朗之万方程；

§ 8.8.2 布朗粒子的扩散；

§ 8.8.3 布朗运动中的时间关联

§ 8.8.5 涨落-耗散定理；

§ 8.8.6 布朗运动类似的物理过程：

电路中的热噪声和电压涨落；

§ 8.8.7 散粒噪声

§ 8.9 主方程和福克-普朗克方程：

§ 8.9.1 Master 方程

§ 8.9.2 福克-普朗克方程

第九章　统计物理中计算方法简介

§ 9.1 引言

§ 9.2 分子动力学简介：§ 9.2.1 Verlet algorithm

§ 9.2.2 辛算法

§ 9.3 蒙特卡罗方法：

§ 9.3.1 概说

§ 9.3.2 均匀或权重取样

§ 9.3.3 对平衡体系的马尔可夫链取样

§ 9.3.4 重要性取样 Metropolis algorithm

§ 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. Scwabl, 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, ttp://www.lptmc.jussieu.fr/user/viot/COURS/simulation.pdf

[14] 分子模拟， 陈正隆， http://vdisk.weibo.com/s/aQWdvCGsXlJz9

[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 热力学

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大量微观粒子组成, 由微观性质出发, 结合统计规律, 导出宏观性质. 以下我们总结一下热力学和统计物理学I的主要结论:

### 1.1 热力学的基本概念与基本规律

* 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会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. 一切互为热平衡的物体温度相等.
* 确定温度量值数值的规则叫温标.
* 物态方程: 物体的物理状态由几何变量(V, A, L)(体积, 面积, 长度), 力学变量(p, σ, F)(压强, 表面张力, 力), 电磁变量(E, P, M, M)(电场, 电极化强度, 磁场, 磁化强度)和化学变量(μ)等描述, 温度与这些状态变量之间的函数关系

$$T = f(p, V, \cdots)$$

称为物态方程.

* 内能: 绝热(不与外界有热交换)过程中外界对物体做功等于初态和末态之差, 初态和终态的内能差 $U_2 - U_1 = W_a$ (外界对物体作的绝热功).
* 热力学第一定理: 推广的非绝热过程, 系统从外界吸热 $Q = U_2 - U_1 - W_a$. 即能量守恒.
* $C_y = \frac{dQ_y}{dT}$ 称为热容, y表示几变量, y=V, 定容, y=p 定压. 单位质量的热容称为比热.
* 内能是态函数, $H = U + pV$ 也是一个态函数. 焓
内能是绝热过程中外界做功的函数, $\Delta U = W_a$
焓是等压过程中外界吸热的函数 $Q_p = \Delta H$

Advanced Statistics Mechanics

* 熵：对可逆过程，定义熵

$$\Delta S = S - S_0 = \int_{初态(i)}^{末态(f)} dQ/T$$ 与过程无关.

* 热力学第二定律：

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

熵增加原理.

Klein：不可能从单一热源吸热，使之完全变为有用功而不产生其他影响的

~~Classics~~ Clausius：不可能把热从低温物体传到高温物体而不产生其他影响.

* 热力学基本方程：第一定律 + 第二定律

$$dU = TdS + \sum_j F_j dy_j$$，倒如 ~~$dU = TdS - pdV$~~

注意永动机

倒如，对 p-V-T 系统

$$dU = TdS - pdV.$$

* 自由能：$F = U - TS$.

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

倒如：$dF = -SdT - pdV$.（等温等容过程自由能减少的过程）

* Gibbs 自由能：

$$G = F + pV.$$

倒如：$dG = -SdT + Vdp$.

等温等压过程，G 永不增加.

## 1.2 均匀系（单相系）的平衡

* 均匀系，确定思义，就是各部分性质完全一样的物体.

* 均匀系的任意小可逆过程由热力学基本微分方程描述. 根据自变量不同，可以有不同的等价描述，例如对 p-V-T 系统：

自变量　　Maxwell 关系

$dU = TdS - pdV$　(S, V)　$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$

$dH = TdS + Vdp$　(S, p)

$dF = -SdT - pdV$　(T, V)

$dG = -SdT + Vdp$　(T, p).

* 可测量热力学量：

(1) p, V …; T.

(2) 上述状态方程联系的量，热容等的系数. 即各种变化量，膨胀系数、压强系数、压缩系数，… 可测量.（体积膨胀率，体积压缩率）

U, S, F, G 等不可直接测量.

(3) 应用：理想气体、范德瓦尔斯气体、超导好、磁性材料.

（复相），例如水

## 1.3 单元系的相变热力学（单元：同一"化学"成分物质）

* 单相系当然是单元系（即相同的化学性质）. 所谓相变，就是整个单相系的性质发生了变化，从一个平衡态变为另一个平衡态.

* 系统处于某一个相中，就是系统处于热动平衡中.

热动平衡的判据：$S = S_{max} \Leftrightarrow$ 孤立系处于平衡状态.

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

δ：虚变动，可能的变动.

* $\delta S = 0$，$\delta^2 S < 0$，挑出的局域相对极大. 真正的稳定是几个极大值中最大的那个. 其他的极大称为亚稳.

* $\delta S = 0$，$\delta^2 S = 0$，这时，$\delta^3 S = 0$ 是保证稳定的条件. $\delta^4 S < 0$ 决定系统是否稳定. 这样的稳定态称为临界态. 例如气液相变的临界点.

* 熵判据对孤立系. 从应用角度，热动平衡也可用 (1) 自由能判据，(T, V, N) 不变，自由能极小 $F = F_{min}$

(2) 吉布斯函数判据，(T, p, N) 不变，$G = G_{min}$.

(3) 内能判据：(V, S, N) 不变，$U = U_{min}$.

~~* 稳定的可变系统的平衡判据~~

* 对单元系，若单相的可变，则内能的基本微分方程是：（对 p-V-T 系统）

$$dU = TdS - pdV + (\mu - Ts + pv)dN$$

$\mu - Ts + pv = \frac{G}{N} \equiv \mu$，化学势，1 mol 的 Gibbs 函数

$(U = Nu,\ V = Nv,\ S = Ns)$

* 所有的热力学基本微分方程都多一项 $\mu dN$.

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

* $d\mu = -sdT + vdp$.

* $\Psi = F - \mu N = U - TS - \mu N = F - G$ 称为巨势

* 所有的平衡判据都需考虑 $\mu dN$ 这一项.

* 由平衡判据，可以得到达到平衡的条件，即状态变量之间的关系. 例如，熵极大判据可以得到二相之间的平衡条件是

$T_1=T_2$, $p_1=p_2$, $\mu_1=\mu_2$

热平衡　力学平衡　相变平衡（不发生相变）

（二子系，$S_i, U_i, V_i, N_i$ $i=1,2$ 都可变，但总体积不变，总粒子数不变，总内能不变）

又例如，若总粒子数不守恒，则 $\delta F=0$ 条件得出：$p_1=p_2$，$\mu_1=\mu_2=0$：粒子数不守恒系统的化学势为0，例如，光子，声子。

* 由平衡稳定判据，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，要求定容比热 $C_V>0$ 和等温压缩系数 $\kappa_T=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T>0$。等。

* 根据平衡条件，可以得到相图：

例如，二相平衡：$\mu^1=\mu^2$，$T_1=T_2=T$，$p_1=p_2=p$

则 $\mu^1(T,p)=\mu^2(T,p)$ 给出 $T-p$ 平面上的曲线，这就是二相的分界线，若共有三个相，$\mu^1=\mu^2=\mu^3$ 则完全确定了 $(T,p)$，这个点就是三相点。另外，过了某一点 $(T,p)$ 后，只有一个相是稳定的，这样的点是临界点。水的相图。

* 关于相变，我们以后将详细讲，所以就不继续展开。

1.4 热力学第三定律：多元系的复相平衡和化学平衡

* 多元系就是有不同化学（广义）组份的系统，平衡态可以是 $(T,p,N_1,\cdots,N_k)$。$(N_1,\cdots,N_k)=\{N_i\}$

* 基本的方程中 $\mu dN \to \sum_i \mu_i dN_i$.

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

* $(T,p,\{N_i\})$ 满足 Gibbs 关系：

$$SdT-Vdp+\sum_i N_i d\mu_i=0.$$

∴其中只有 $k+1$ 个是独立的。

* 若不发生化学反应，相平衡条件可类似导出。

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

$$CO+\frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO_2, \Rightarrow \nu_1=1,\ \nu_2=-1,\ \nu_3=-\frac{1}{2}$$

$A_1=CO_2$　$A_2=CO$，$A_3=O_2$.

则化学平衡条件是

$$\sum_i \nu_i\mu_i=0.$$

"+"为生成物

"−"为反应物

* 在研究低温化学反应过程中，实验总结出的规律是：在等温等压条件下，反应向放热方向进行，即 $\Delta H<0$。

* 热力学表明，等温等压化学反应向着 $\Delta G$ 减少方向进行。

* $\Delta G=\Delta H-T\Delta S \Rightarrow \lim_{T\to 0}(\Delta S)_T\to 0$ Nernest 定理

* 热力学三定理：

(1) Nernest 定理

(2) 绝对熵 $\lim_{T\to 0} S=0$.

(3) 不可能通过有限步骤使物体冷到绝对零度。

1.5 线性非平衡热力学

* 线性非平衡态热力学：线性即偏离平衡态不远。在每一个宏观小、微观大的区域，可用（局域）平衡近似。

* 能量守恒定律 ⇒ 推广的热力学第一定律（把小块的质心动能加上去）

* 对小块，熵的微分方程仍成立。

* 第二定律，$\theta=\frac{\partial S}{\partial t}$ 表示小块熵产生率

则 $\frac{\partial s}{\partial t}=-\nabla\cdot\vec{J}_s+\theta$，$\vec{J}_s$ 为熵流密度

$\vec{J}_s=\frac{\vec{J}_q}{T}$，$\vec{J}_q$ 为热流，$\theta=\frac{\kappa}{T}(\nabla T)^2>0$　$\kappa$ — 热导率

* $\frac{\partial n}{\partial t}+\nabla\cdot\vec{J}_n=0$，质量守恒。

$n$ 为 density. $\vec{J}_n$ 为 particle current density.

* 输运过程：

(1) 热传导 Fourier 定律：$\vec{J}_q=-\kappa\nabla T$.

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

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

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

* 昂萨格倒易关系：$L_{k\lambda}=L_{\lambda k}$. $L$ 是对称矩阵

# 第二章 统计物理基本概念和近独立粒子系统统计的结果回顾

热力学是宏观物体热现象实验基础上得出一些规律的经验总结，与物体的微观细节无关。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，导出宏观物体的热力学性质。

## 2.1 微观状态的描述

* 经典：组成宏观物体的基本单元一子系，或"粒子"，可以是分子、原子，也可以是振子、自旋，等。我们这样的"粒子"，用广义坐标（$\vec{q}, \vec{p}$）（$q^a, p_a, a=1,\cdots,r$）描写，单粒子能量 $\varepsilon=\varepsilon(\vec{q},\vec{p})$。一个微观大、宏观小的单粒子相空间中的体元：$d\omega = d^r q\, d^r p$。

对 N 粒子组成的宏观物体，广义坐标和广义动量 $(q_1,\cdots,q_s;\ p_1,\cdots,p_s)$，$s=Nr$。多粒子相体元

$$d\Omega = dq_1\cdots dq_s\, dp_1\cdots dp_s$$

$\{(q_1,\cdots,q_s;\ p_1\cdots p_s)\}=\Gamma$ 称为相空间，一个点就代表一个微观状态。

* 量子：单粒子量子态由一组量子数标志，即一组可对易力学量的本征值描述（本征值可连续，也可是分立）。例如，对自由粒子，动量本征值，能量本征值与经典一样，都是连续的。但在一个盒子中，波函数 $\psi(\vec{r}) \propto e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}$，$\vec{p}$ 是离散的，能量也是离散的。

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

对于同一能级，可以有不同的量子态，例如 $n_1=0, n_2=1, n_3=2$，$\vec{n}=(0,\pm1,\pm2)$，这些都有相同的能级，简并度 $g=4$。

* 量子经典对应：单粒子能级 $\leftrightarrow$ $\Delta\omega = h^r$ 的单粒子相体元。

* 量子粒子的全同性：用量子态描述的粒子，无论是分子、原子、电子还是自旋、振子，都是全同的。

* 在三维或以上空间，只有玻色子和费米子。

* 在 $d=2,1$，可以有既非玻色、又非费米的粒子，（以后再讲）

* 全同费米子不处于同一单粒子量子态。（Pauli 原理）

* 如果量子粒子可以"局域化"，则可分辨。如晶格，局域在可区分区域的原子，不同能带中的电子，…

* 不同能级的粒子，造成不同的系统量子态。 (14)

~~2.2 统计规律~~

## 2.2 平衡系统统计的等几率原理

* 宏观观测是宏观长、微观观大，宏观短、微观观长，每次观测都对应了极大数目的微观状态。所以，除了微观运动规律外，统计规律必起作用。这是由宏观系统与外界的作用不可避免及随机性决定的。由此几个决定宏观状态的变量与区别一微观状态的量子数，彼此也由几率性相联系。

* 宏观量是相应微观量的统计平均值。

* 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给出的。

* 对一个孤立系，即 $(E,V,N)$ 固定的系统，最简单、朴素的假设是等几率原则，称为等几率原理：对于处于平衡态下的孤立系，系统各个可能的微观状态出现的几率相等。

* 可能的微观状态是指与宏观状态 $(E,V,N)$ 相容的微观状态。

## 2.3 近独立粒子系统的统计物理

* 近独立是指相互作用能很弱，只对体系达到平衡有起作用，但对体系的总能量贡献可忽略：

$$E=\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i,\quad \varepsilon_i \text{ 为第 } i \text{ 个粒子的能量}$$

* 对给定的粒子，$\varepsilon_\alpha$，$\alpha=1,\cdots$，是能级指标，$g_\alpha$ 为第 $\alpha$ 能级的简并度（recall 在一个 $B\times x$ 中的自由粒子）。由于粒子的全同性，$\alpha$ 指标不重要，重要的是每个能级上占据的粒子数 $a_\alpha$。$\{a_\alpha\}$ 称为该能级的统计分布

* 对孤立系，$(E,V,N)$

$$\sum_\alpha a_\alpha = N,\quad \sum_\alpha \varepsilon_\alpha a_\alpha = E$$

* 给定一个能级占据数分布 $\{a_\alpha\}$，由于每个单粒子能级可有多个不同的量子态，∴ 一个指定的分布可以有不同的微观状态 ~~$W(\{a_\alpha\})$~~ 与之对应，设 $W(\{a_\alpha\})$ 为对应的微观状态数。由等几率原理，$\{a_\alpha\}$ 出现的几率 $P(\{a_\alpha\}) \propto W(\{a_\alpha\})$。

* 量子态也有可区分和不可区分，对可区分的，

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

与 $g_\alpha^{a_\alpha}$ 有关的项，就是前并项的重复。而前一个因子就是 N 个粒子放在不同盒子中，每个盒子放 $a_\alpha$ 是的组合数。由最可几分布，可以列出配分函数，有配分函数，则可求出所有的热力学量。这是 Boltzmann 统计的结果

* 对 Fermi 子和 Bose 子，它们在不同能级上仍是可分辨的，只要考虑统计中的不可分辨性和 Pauli 原理。结果是

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

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

* 最可几分布结果导出 Bose 和 Fermi 统计的配分函数

* 近独立粒子系统的统计物理结果可以推广到一般情况，但最可几分布的推导方式不成立。这就是我们这门课要讲的第一部分内容。

# 第三章 微正则系综

平衡态统计的一般理论是系综理论，它适用于任何的宏观热力学系统。统计系综包括微正则、正则和巨正则系综，前者是基本的，但后二者则在实际计算中更方便。

## §3.1 经典统计系综

经典力学的微观状态就是相空间中的一个点，它的变化遵从正则运动方程

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

$\{(q_i(t), p_i(t))\}$ 形成一条相轨迹，初始由 $(q,p)$ 决定。

$$d\Omega = dq_1\cdots dq_s\, dp_1\cdots dp_s$$

是相体元。

设 $\Gamma$ 为给定宏观条件下所有可能的微观状态，$\tilde\rho\, d\Omega$ 为 $d\Omega$ 内的微观状态数，则

$$\rho\, d\Omega = \frac{\tilde\rho\, d\Omega}{\Gamma} = \frac{\tilde\rho\, d\Omega}{\int \tilde\rho\, d\Omega}$$ 是系统处于微观状态出现在 $d\Omega$ 内的几率。$\rho = \frac{\tilde\rho}{\Gamma}$ 称为几率密度。

任何物理可观测量 $O$ 是微观力学量的统计平均值

$$\bar O = \int d\Omega\, \rho\, O. \qquad \int d\Omega\, \rho = 1$$

* 系统处于某一微观状态 = 处于该微观状态的系综。（此论证还需要）

* 处于 $d\Omega$ 中的 $\tilde\rho\, d\Omega$ 个系综可看作一个统计系综。即系综是假想的，和研究系统性质定义相同的彼此独立、处于某一微观状态的大量系统的集合。

## §3.2 刘维（Liouville）定理

刘维定理：系综的几率密度（或代表点密度）在运动中不变，即 $\frac{d\rho}{dt}=0$ 或 $\frac{d\tilde\rho}{dt}=0$。

刘维定理~~的表述~~代表点数守恒~~和连续方程~~~~代表点数守恒~~：

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \nabla\cdot\vec J_\rho = 0,\qquad \vec J_\rho = \rho\vec v$$

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial q_i}, \frac{\partial}{\partial p_i}\right),\qquad \vec v = (\dot q_i, \dot p_i).$$

~~因正则方程，刘维定理是~~

$$\cancel{\frac{\partial\rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0}.$$

因正则方程

$$\cancel{\text{因正则运动方程代入}}\quad \frac{\partial\tilde\rho}{\partial t} + \sum_i \nabla_i\cdot(\tilde\rho\vec v_i) = 0 \quad (1)$$

$$\therefore\ \frac{d\tilde\rho}{dt} = \frac{\partial\tilde\rho}{\partial t} + \sum_i\left\{\frac{\partial\tilde\rho}{\partial q_i}\dot q_i + \frac{\partial\tilde\rho}{\partial p_i}\dot p_i\right\} \quad (*)$$

$$= -\tilde\rho\sum_i\left\{\frac{\partial\dot q_i}{\partial q_i} + \frac{\partial\dot p_i}{\partial p_i}\right\}$$

正则方程

$$= -\tilde\rho\sum_i\left\{\frac{\partial^2 H}{\partial q_i\partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i\partial q_i}\right\} = 0.$$

另一方面，正则方程代入 (*) 式，~~$\sum_i \nabla_i(\tilde\rho\dot q_i)$~~

$$\frac{\partial\tilde\rho}{\partial t} + \{\tilde\rho, H\} = 0.\quad 或\quad \frac{\partial\rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0.$$

* 刘维定理是相空间代表点密度的运动方程，是力学定律。但它为统计假设提供了依据。

~~* 量子统计：用量子态空间代替经典相空间；~~
~~用 Schrödinger eq. 代替正则方程；~~
~~讨论~~

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

~~$$\dot O(t) = \frac{i}{\hbar}H e^{iHt/\hbar} O e^{-iHt/\hbar} + e^{iHt/\hbar} O e^{-iHt/\hbar}$$~~

~~$\dot O(t) = \frac{i}{\hbar}[H, O]$，$\dot\rho(t)$ 满足~~

~~$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}[\rho, H] = 0 \quad 量子刘维方程.$$~~

~~$$\bar O = \sum_n \rho_n \langle n|O|n\rangle = \mathrm{Tr}\,\rho O$$~~

## §3.2 量子统计系综

(19)

* 对量子系统，我们用波函数或态矢量来代替经典系统的相空间的代表点。设系统的波函数为 $\psi_n$，或 $|n\rangle$，则 $A_n = \langle n|\hat{A}|n\rangle$ 是力学的可观察的平均值。

对统计系综，我们要考虑一系列的态，$|n\rangle$，$n=1,\cdots$，共 $n$ 个，$\rho_n$ 个简并态，即有 $\rho_n$ 个系统，总系统数为

$$N = \sum_n \rho_n$$

这样，$\rho_n/N$ 是一系列几率。$\sum_n \rho_n = 1$。

则系统的统计平均值为

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

* 统计算符（或密度矩阵）

$$\hat{\rho} = \sum_n |n\rangle \rho_n \langle n|.$$

$|n\rangle$ 是一套正交完备基。

$\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$，$\hat{\rho}$ 和 $\hat{A}$ 的矩阵元是

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

$$A_{ij} = \langle i|A|j\rangle.$$ 则 $\bar{A} = \sum_n \rho_n \langle n|A|n\rangle = \sum_{ij}\sum_n \rho_n \langle n|j\rangle\langle i|A|j\rangle\langle j|n\rangle$

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

(11)

* $\hat{\rho}$ 的演化方程

$|n\rangle$ 满足 Schrödinger eq.

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

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

$$= \sum_n H|n\rangle\rho_n\langle n| - |n\rangle\rho_n\langle n|H$$

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

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

（$\hat{\rho}$ 的 Heisenberg eq.）

## §3.3 微正则系综

* 经典微正则系综，$(E,N,V)$ 不变的系统，孤立系。刘维定理 $\frac{d\rho}{dt}=0$，若平衡态物理量不随时间变，则要求 $\frac{\partial\rho}{\partial t}=0$ 为必要条件。∴ 在一条相轨道内，$\rho$ 为常数。或在一条相轨道（一条独立的 $\omega$ 的轨迹）内 $\rho$ 为常数。但这不能保证不同轨道的 $\rho$ 相同。微正则系综的基本假设是，当 $H(q,p)=E$ 时 $\rho=\mathrm{Const}$。$H\neq E$ 时，$\rho=0$。若能量 $E$ 平均为一常数很精确，数学上的处理是

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

$$\lim_{\Delta E\to 0} C\int_{\Delta E} d\Omega = 1,\quad \bar{O}(q,p) = \lim_{\Delta E\to 0} C\int_{\Delta E} O\, d\Omega.$$

* 各态历经：等几率原理或微正则系综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。即各态历经。但这个各态历经是由于微观粒子存在，宏观上可忽略的外界的相互作用导致的。而不是由 $H$ 决定的，即不是独立系统的各态历经假设。

(2)

* 量子微正则系综：① 加能量的全同性

② $\rho_n = \begin{cases} C, & E_n = E \\ 0, & E_n \neq E, \end{cases}$ $n$ 是量子数的标志

即量子态 $|n\rangle$ 能量为 $E$，则出现几率为 $C$，否则为 0。

$C$ 由 $\sum_{n(E_n=E)} \rho_n = C\left(\sum_{n(E_n=E)} 1\right) = 1$

（~~能量本征态 $E_n = E$ 的量子态求和~~）。令

$$\mathcal{N}(E,V,N) = \left(\sum_{n(E_n=E)} 1\right),$$ 则

$$C = \frac{1}{\mathcal{N}(E,V,N)}.$$

只对 $E_n=E$ 的量子态 $|n\rangle$ 求和

~~作业：第三章习题~~

## §3.4 微正则系综中宏观量的计算

经典：

$$\bar{A} = \int A(q,p)\rho\, d\Omega$$

$$\Rightarrow \bar{A} = \frac{1}{\Omega}\frac{1}{N!}\int_{E\le H\le E+\Delta E} A\, d\Omega.$$

对于：

$$\bar{A} = \sum_{n(E=E_n)} \rho_n A_n$$

# 第四章 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与大热浴接触达到平衡的系综，(T, V, N) 固定。大热浴提供确定的温度。

A 代表正则系综中的子系统，B 代表大热浴。则 A+B 是一个孤立系（$E_{tot}=E_A+E_B$, $V_{tot}=V_A+V_B$, $N_{tot}=N_A+N_B$）。若 A 和 B 的相互作用可忽略，$E_{tot}=E_A+E_B$。取 $\Omega(E_{tot})$ 为 A+B 的态数，当 A 处于某一状态，B 可处于 $\Omega_B(E_{tot}-E_A)$ 态数。∴ A 子系处于这个状态的概率是

$$\rho_{An}=\frac{\Omega_B(E_{tot}-E_A)}{\Omega(E_{tot})}$$

算例看看

$E_A$ 对 $\bar{E}_A$ 偏离小的态相当重要。由 $\bar{E}_A \ll E_{tot}$，$E_A \ll E_{tot}$ 态相当重要。B 的具体性质不重要，∴ 我们可以用一个自由子系统来代替它。由上章的讨论，

$$\Omega_B(E_{tot}-E_A)\sim(E_{tot}-E_A)^M,\quad M\sim O(N_B)\sim O(N).$$

由于 M 很大，$(E_{tot}-E_A)^M=E_{tot}^M\left(1-\frac{E_A}{E_{tot}}\right)^M=E_{tot}^M\left(1-M\frac{E_A}{E_{tot}}+\cdots\right)$

二项式展开把对作泰勒展开不合适。

安全一点可选

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

$$\ln(E_{tot}-E_A)=\ln E_{tot}+\ln\left(1-\frac{E_A}{E_{tot}}\right)=\ln E_{tot}-\frac{E_A}{E}-\frac{1}{2}\left(\frac{E_A}{E_{tot}}\right)^2+\cdots$$

这时，可以把 $O(E_A^2/E_{tot}^2)$ 项忽略掉，对 $\Omega_B$ 作同样处理

这给我们一个启发，$\rho_{An}$

$$\rho_{An}=\frac{1}{\Omega(E_{tot})}e^{\ln\Omega_B}=\frac{1}{\Omega(E_{tot})}e^{\left\{\ln\Omega_B(E_{tot})-\frac{\partial\Omega_B(E_{tot})}{\partial E_{tot}}E_A+\cdots\right\}}$$

$$\simeq\frac{\Omega_B(E_{tot})}{\Omega(E_{tot})}e^{-\beta E_A}\triangleq\frac{1}{Z_N}e^{-\beta E_A},$$

其中 $\beta=\frac{\partial\Omega_B(E_{tot})}{\partial E_{tot}}$，由大热浴决定，从而引入

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

$$\rho_{An}\equiv\rho_n,\quad \sum_n\rho_n=1,\quad \Rightarrow Z_N=\sum_n e^{-\beta E_n}$$

$E_A=E_n$，$Z_N$ 就是正则系综的配分函数。

$$\hat{Z}_N=\mathrm{Tr}\,e^{-\beta H}=\sum_n\langle n|e^{-\beta H}|n\rangle=\sum_n e^{-\beta E_n}.$$

$$\boxed{k_B=1.38\times10^{-23}\,\mathrm{J\cdot K}}$$

## §4.2 热力学量

$$\cancel{\bar{A}=\frac{1}{Z}\mathrm{Tr}(Ae^{-\beta H})=\frac{1}{Z}\sum_n}$$

$h$, $e$, $c$, $m_e$
$10^{-34}$, $10^{-19}$, $10^8$, $10^{-30}$ kg
J·s, C, m/s

$$\bar{A}=\sum_n A_n\rho_n=\frac{1}{Z_N}\sum_n\langle n|A|n\rangle e^{-\beta E_n}$$

设有 $E_n=E_n$ 一般别

$$=\frac{1}{Z_N}\sum_n\langle n|Ae^{-\beta H}|n\rangle=\mathrm{Tr}(A\hat{\rho})$$

内能

$$\bar{E}=\sum_n E_n\rho_n=\frac{1}{Z_N}\sum_n E_n e^{-\beta E_n}$$

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

压强：$p_n=-\frac{\partial E_n}{\partial V}$，

$$p=\sum_n p_n\rho_n=\sum_n-\frac{\partial E_n}{\partial V}e^{-\beta E_n}=\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z_N.$$

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

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

$$=k_Bd\left(\ln Z_N-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_N\right)$$

$$\therefore S=k_B\left(\ln Z_N-\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_N\right)$$

$$F=\bar{E}-TS=-k_BT\ln Z_N.$$

## §4.3 涨落

~~热力学~~ 涨落 时，热力学极限和经典极限 ~~[illegible]~~ 极限理论中，涨落用方差表示。例如涨落，就是 E 与 $\bar{E}$ 的方差。或方均根。相对方差，$\overline{(E-\bar{E})^2}/\bar{E}^2$，或 $\sqrt{\overline{(E-\bar{E})^2}}/\bar{E}$。

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

$$=\overline{E^2}-2\bar{E}^2+\bar{E}^2=\overline{E^2}-\bar{E}^2$$

$$\overline{E^2}=\sum_n E_n^2\rho_n=\cdots=\bar{E}^2-\frac{\partial\bar{E}}{\partial\beta}\Big|_{N,V}$$

$$\therefore\overline{(E-\bar{E})^2}=-\frac{\partial\bar{E}}{\partial\beta}\Big|_{N,V}=k_BT\left(\frac{\partial\bar{E}}{\partial T}\right)_{N,V}=k_BT^2C_V.$$

∴ 涨落的相对方均根为

$$\frac{\sqrt{\overline{(E-\bar{E})^2}}}{\bar{E}}=\frac{\sqrt{k_BT^2C_V}}{\bar{E}}$$

~~∵ $C_V$, $\bar{E}$ 与 T 成正比，相对涨落与 T 无关。~~

这个 $\propto T$，记为 $\Delta T$

$$\doteq\frac{\sqrt{k_BC_V}\,T\sqrt{N}}{\Delta T\cdot N}\propto\frac{\sqrt{N}}{N}=\frac{1}{\sqrt{N}}.$$

实际的 cond. M.H 系统一般都是这个极限

* 热力学极限是指 $N, V\to\infty$，但系统密度不变：$n=\frac{N}{V}$ 固定。

* 我们所讨论的都用于经典系统，非相对论

热波长 $\lambda_T=h/(2\pi mk_BT)^{1/2}\ll\bar{r}$（粒子间距）

$\Delta E=E_n-E_{n+1}\ll k_BT$ 时，可用经典力学。

这时：

$$Z_N=\frac{1}{N!h^s}\int d\Omega\,e^{-\beta H(q,p)}$$

$$\bar{A}=\frac{1}{Z_N}\int(d\Omega)\,A\,e^{-\beta H}$$

## §4.4 应用：非理想气体的状态方程

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

$\phi_{ij} = \phi(|\vec r_i - \vec r_j|)$ 是二体间的作用.

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

$(d\Omega) = \frac{1}{N!\,h^{3N}} \int d^3\vec p_1 \cdots d^3\vec p_N\, d^3\vec r_1 \cdots d^3\vec r_N$

对动量积分是简单的高斯积分，∴ 关键在于位形

$Z_N = \frac{1}{N!\,\lambda_T^{3N}} Q_N(\beta, V)$，$\lambda_T$ 是热波长.

$Q_N = \int d^3\vec r_1 \cdots d^3\vec r_N\, e^{-\beta \sum_{i<j} \phi_{ij}} = \int (d\vec r) \prod_{i<j} e^{-\beta\phi_{ij}}$

是位形的配分函数. 对理想气体，$\phi_{ij} \to 0$，$Q_N = V^N$.

我们假设 $\phi_{ij}$ 是短程的，(例如，分子气体)

$r^*$ 的量级 $\sim 10^{-8}$ cm $\sim$ ~~1Å~~ 0.1 nm.

$r < r_0$，分子间强烈的排斥

$r > r_0$，分子间弱的吸引.

定义 $f_{ij} = e^{-\beta\phi_{ij}} - 1$

$f(r) \Rightarrow \begin{cases} -1, & r \to 0.\ (\phi \to +\infty) \\ 0, & r > r^*,\ (\phi \to 0) \end{cases}$

$Q_N = \int (d^3\vec r) \prod_{i<j} (1 + f_{ij})$

$= \int (d^3\vec r) \left( 1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \sum_{i<j} f_{ij} \sum_{i'<j'} f_{i'j'} + \cdots \right)$

假设 $e^{-\beta\phi(r_0)} - 1 \ll 1$. 即 $e^{-\beta\phi(r_0)}/2 \ll 1$，则在最近邻位置处，$f_{ij}$ 的贡献可忽略

$Q_N \approx \int (d^3\vec r) \left(1 + \sum_{i<j} f_{ij}\right)$

$= V^N + \frac{1}{2} N(N-1) V^{N-2} \int d^3\vec r_1 d^3\vec r_2\, f_{12}$

作积分变量变换 $\vec r_1 - \vec r_2 = \vec r$，忽略边界效应.

$\int d^3\vec r_1 d^3\vec r_2\, f_{12} = \int d^3\vec r_1 \int d^3\vec r\, f(\vec r) \simeq V \int d^3\vec r\, f(\vec r)$.

$\therefore Q_N \simeq V^N \left(1 + \frac{1}{2}(N^2 - N)/V^2 \cdot \int d^3\vec r\, f(\vec r)\right)$

$\simeq V^N \left(1 + \frac{N^2}{2V} \int d^3\vec r\, f(r)\right)$.

$\ln Q_N = N \ln V + \ln\left(1 + \frac{N^2}{2V} \int d^3\vec r\, f(r)\right)$

$\simeq N \ln V + \frac{N^2}{2V} \int d^3\vec r\, f(r)$. 此公式在 ~~分析~~

无论，

$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_N = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Q_N$

$= k_B T \left[ \frac{N}{V} - \frac{N^2}{2V^2} \int d^3\vec r\, f(r) \right]$

$= \frac{N k_B T}{V} \left[ 1 - \frac{N}{2V} \int d^3\vec r\, f(r) \right]$

$B_2 = -\frac{N}{2} \int d^3\vec r\, f(r)$ 即第二维里系数

同样的结果

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

考虑吸引部分，寻找最小的近似偏离理想气体的

$B_2 = -\frac{N}{2} \int_0^\infty \left( e^{-\phi(r)/k_B T} - 1 \right) 4\pi r^2 dr$

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

(设 $\phi_0 \ll k_B T$，)

$\simeq 2\pi N \left( \frac{r_0^3}{3} - \phi_0 \frac{r_0^3}{3kT} \right) \equiv Nb - \frac{Na}{kT}$.

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

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

范德瓦尔斯方程

## 第五章 巨正则系综

与正则系综相类似，但粒子数同时也作为变量出现

$E_T = E_A + E_B$，$N_T = N_A + N_B$.

$P_n = P_{An} = \frac{\Omega_B(N_T - N_A, E_T - E_A)}{\Omega(N_T, E_T)}$

$= \frac{1}{\Omega(N_T, E_T)} e^{\ln \Omega_B(N_T - N_A, E_T - E_A)}$

$= \frac{\Omega_B(N_T, E_T)}{\Omega(N_T, E_T)} e^{-\frac{\partial \ln \Omega_B(N_T, E_T)}{\partial N_T} N_A - \frac{\partial \ln \Omega_B(N_T, E_T)}{\partial E_T} E_A}$

$\equiv \frac{1}{Z_G} e^{+\beta\mu N_A - \beta E_A}$

去掉 A 指标，$N_A \to N$，$E_A \to E_n$

$P_{Nn} = \frac{1}{Z_G} e^{-\beta(E_n - \mu N)}$.

由归一化，$\sum_{N=0}^{\infty} \sum_n P_{Nn} = 1$

$\Rightarrow Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \sum_n e^{-\beta E_n}$

$= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_N = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta(\hat H - \mu \hat N)}$.

* 巨正则系综是凝聚态物理中最常用的

(effective) $\mu$ = Fermi energy.

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

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

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

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

$(\alpha = -\beta\mu)$

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

$\Psi = -k_B T \ln Z_G$

请自证

* 能量和粒子数涨落 $\sim \frac{1}{\sqrt{N}}$.

* 经典极限下

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

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

* 应用举例：固体表面的吸附率

外部气体

○为吸附中心(空)

●为吸附了气分子的吸附中心

$\theta = \frac{\bar{N}}{N_0} = \frac{\text{被吸附分子平均数}}{\text{吸附中心数}}$

把外部分子看作大热浴，外部气体含这些平均粒子数 $N \to \bar{N}$. $(T, \mu, V)$ 确定，设分子被吸附后能量为 $-\varepsilon_0$，则 $E_N = -N\varepsilon_0$.

$Z_G = \sum_{N=1}^{N_0} \sum_n e^{-\alpha N - \beta E_N} = \sum_{N=0}^{N_0} \sum_n e^{\beta(\mu+\varepsilon_0)N}$

$n$ 表示 $N$ 个分子占据 $N_0$ 个吸附中心时 $N$ 个时 $m$ 种状态. 这样的状态一共有

$\frac{N_0!}{N!(N_0-N)!}$ 个，且能量相等.

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

$Z_G = \sum_{N=0}^{N_0} \frac{N_0!}{N!(N_0-N)!} e^{\beta(\mu+\varepsilon_0)N}$

$= (1 + e^{\beta(\mu+\varepsilon_0)})^{N_0}$

$\bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln Z_G = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_G \Big|_T$

$= N_0 \frac{\partial}{\partial \alpha} e^{\alpha + \beta\varepsilon_0} = \frac{N_0 e^{\beta(\mu+\varepsilon_0)}}{1 + e^{\beta(\mu+\varepsilon_0)}}$

$\therefore \theta = \frac{\bar{N}}{N_0} = \frac{1}{1 + e^{-\beta(\mu+\varepsilon_0)}}$.

平衡后，$\mu$ = 外部气体化学势，设其为理想气体，已知[(8.9.9)]

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

于是 $\theta = \frac{\bar{N}}{N_0} = \frac{p h^3}{p h^3 + (2\pi m)^{3/2} (k_B T)^{5/2} e^{-\varepsilon_0/k_B T}}$.

$p\uparrow, \theta\uparrow$; $T\uparrow, \theta\downarrow$.

本章习题

1. 用巨正则系综计算单原子理想气体一些的平均值.
2. 教材 8.9, 8.10, 8.12

## 量子统计 $d = 3, 2, 1$.

这章，我们讨论量子统计. 对 $d=3$，量子气体 either bosons or fermions. 对 $d=2$，可以是 Anyons. 对 $d=1$，统计性质依赖于相互作用.

§6.1 用巨正则系综导出 Bose 和 Fermion 统计

$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n\}(\text{fixed})} e^{-\alpha N - \beta E_{Ns}}$ （s 为微态）

~~把微态 $E_{N_1}$ 和 $E_{N_2}$ 放在一起~~

把 $E_{N_1} = E_{N_2} = \cdots = E_N$ 的态放在一起

$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{E_N} \sum_{s(E_{Ns}=E_N)} e^{-\alpha N - \beta E_{Ns}}$

对于自由粒子，$E_N = \sum_\lambda a_\lambda \varepsilon_\lambda$，$N = \sum_\lambda a_\lambda$

$\{a_\lambda\}$ 是一个粒子的分布.

$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{E_N} \sum_{\{a_\lambda\} \sum_\lambda a_\lambda \varepsilon_\lambda = E_N} W(\{a_\lambda\}) e^{-\alpha \sum_\lambda a_\lambda - \beta \sum_\lambda a_\lambda \varepsilon_\lambda}$

$= \sum_{\{a_\lambda\}} W(\{a_\lambda\}) e^{-\sum_\lambda (\alpha + \beta\varepsilon_\lambda) a_\lambda}$

这里 $\{a_\lambda\}$ 包括了所有可能分布（各种粒子，各种粒子数）.

对费米子

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

$$W(\{a_\lambda\}) = \prod_\lambda W_\lambda$$

对玻色子

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

$$Z_G = \sum_{\{a_\lambda\}} \prod_\lambda \left[W_\lambda e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_\lambda)a_\lambda}\right]$$

$$= \sum_{a_1}\cdots\sum_{a_\lambda}\cdots\prod_\lambda\left[W_\lambda e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_\lambda)a_\lambda}\right]$$

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

$$Z_\lambda^{(F)} = \sum_{a_\lambda=0}^{g_\lambda}\frac{g_\lambda!}{a_\lambda!(g_\lambda-a_\lambda)!}e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_\lambda)a_\lambda} = \left[1+e^{-\alpha-\beta\varepsilon_\lambda}\right]^{g_\lambda}$$

$(a_\lambda \le g_\lambda)$

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

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

$$= (1-e^{-\alpha-\beta\varepsilon_\lambda})^{-g_\lambda}$$

$$\therefore\ Z_G = \prod_\lambda\left(1\pm e^{-\alpha-\beta\varepsilon_\lambda}\right)^{\pm g_\lambda}$$

$$\ln Z_G = \pm\sum_\lambda g_\lambda \ln\left(1\pm e^{-\alpha-\beta\varepsilon_\lambda}\right)$$

* 求 $\bar{a}_\xi$ (在巨正则系综中平均分布)

$$\bar{a}_\xi = \sum_N\sum_n a_\xi \rho_{Nn}$$

$$= \frac{1}{Z_G}\left(\sum_{a_\xi} a_\xi W_\xi e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_\xi)a_\xi}\right)\cdot\prod_{\lambda\ne\xi} Z_\lambda$$

$$= \frac{1}{Z_\xi}\sum_{a_\xi} a_\xi W_\xi e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_\xi)a_\xi}$$

$$= -\frac{1}{Z_\xi}\frac{\partial}{\partial\alpha}Z_\xi = -\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln Z_\xi$$

$$= -\frac{\partial}{\partial\alpha}\left(\pm g_\lambda\ln\left(1\pm e^{-\alpha-\beta\varepsilon_\lambda}\right)\right)$$

$$= \frac{g_\lambda}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_\lambda}\pm 1}$$

## §6.2 量子统计和波函数 (Feynman)

设 $\psi(\vec r_1,\cdots,\vec r_N)$ 是N粒子波函数.

我们交换 $\vec r_i, \vec r_j$ 两个粒子, 根据概率密度在n空间的

$$|\psi(\vec r_1\cdots\vec r_j\cdots)|^2 = |\psi(\cdots\vec r_j,\cdots\vec r_i\cdots)|^2.$$

$$\therefore\ \psi(\vec r_2,\vec r_1,\cdots) = e^{i\alpha_{12}}\psi(\vec r_1,\vec r_2,\cdots)$$

对费米子, 由于 Pauli 反对称

$$\psi(\vec r_1,\vec r_1,\vec r_3,\cdots)=0.$$

or $\lim_{\vec r_1\to\vec r_2}\psi(\vec r_1,\vec r_2,\cdots)=0$

即 $\psi(\vec r_1,\vec r_2,\cdots) = -\psi(\vec r_2,\vec r_1,\cdots)$, 即 $\alpha_{12} = \pi\pm 2n\pi$

对 Boson:

$$\lim_{\vec r_1\to\vec r_2}\psi(\vec r_1,\vec r_2,\cdots) = \lim_{\vec r_1\to\vec r_2}\psi(\vec r_2,\vec r_1,\cdots) = \psi(\vec r_1,\vec r_1,\cdots)$$

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

Generally, 设绕2m phase 变化

三维空间, $\vec r_2$ 绕 $\vec r_1$ 转一周没有任何拓扑障碍, 两个粒子回到自身即只能有 phase

$e^{i\varphi} = e^{i2\pi n} \Rightarrow$ n = odd, fermion; n = even, boson

交换: $e^{i\theta}$, $\theta = \pi/2$

三维空间只能有 boson or fermion

在二维空间,

例如

$\psi(\vec r_1,\vec r_2)\propto(z_1-z_2)^\alpha$, $z_1$ 与 $z_2$ 交换

$\Rightarrow (z_2-z_1)^\alpha = (-1)^\alpha(z_1-z_2)^\alpha$. 有一个任意的 phase $e^{i\alpha\pi}$. 下章将详细讨论之, (这样的 anyon, 很奇妙).

在一维空间

二个粒子的交换只能通过相互接触, ∴ 一维粒子的统计性质与粒子间的相互作用有关. 我们也将简单作一介绍.

## §6.3 路径积分和量子统计

(Feynman Statistical mechanics)

对正则系综，密度矩阵

$$\rho = \frac{e^{-\beta H}}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H}} \qquad \rho(\beta) \text{ 是 } \beta \text{ 的一参数}$$

$\tilde{\rho} = e^{-\beta H}$ 是未 normalized 的密度矩阵

$$-\frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta}(\tilde{\rho}_{ij}) \text{ 能量表象}$$

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

$$= \left(E_i \tilde{\rho}_{ij}\right) = H\tilde{\rho}.$$

$$\therefore \quad -\frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial \beta} = H\tilde{\rho}, \qquad \left(\tilde{\rho}(0) = 1\right).$$

这是转存方程，在任何表象都对，在坐标表象

$$-\frac{\partial \tilde{\rho}(xx';\beta)}{\partial \beta} = H_x \tilde{\rho}(xx';\beta).$$

$$\tilde{\rho}(xx';0) = \delta(x-x')$$

redefine: $u = \beta\hbar$.

$$\hbar\frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial u} = -H\tilde{\rho}(u).$$

Formally: $\tilde{\rho}(u) = e^{-Hu/\hbar}$.

$[\hbar\beta] = [t]$，于是定义 $u = n\varepsilon$

$$\rho(u) = e^{-H\varepsilon/\hbar} e^{-H\varepsilon/\hbar} \cdots e^{-H\varepsilon/\hbar}$$

$$= \rho_0 \rho_1 \cdots \rho_n.$$

坐标表象：

$$\rho(x,x';u) = \int\cdots\int \rho(x,x_{n-1};\varepsilon)\rho(x_{n-1},x_{n-2};\varepsilon) \cdots \rho(x_2,x_1;\varepsilon)\rho(x_1,x';\varepsilon)\, dx_{n-1}\cdots dx_1.$$

$n \to \infty$, $\varepsilon \to 0$, $n\varepsilon = u$.

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

$$\Phi[x(u)] = \lim_{\substack{n\to\infty \\ \varepsilon\to 0 \\ u=\varepsilon n}} \rho(x,x_{n-1};\varepsilon)\cdots\rho(x_1,x';\varepsilon).$$

$$\mathcal{D}x(u) = \lim_{n\to\infty} dx_1 \cdots dx_{n-1}.$$

以一维自由粒子为例，$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$，

$$\rho(x,x';\varepsilon) \approx \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar\varepsilon}}\, e^{-(m/2\hbar\varepsilon)(x-x')^2}$$

(是化到标准 Feynman 形式)

作为练习请列出表象

$$\rho(x,x';u) = \lim_{\varepsilon\to 0}\int \frac{dx_1}{\sqrt{2\pi\hbar\varepsilon/m}}\cdots\frac{dx_{n-1}}{\sqrt{2\pi\hbar\varepsilon/m}}$$

$$\cdot\, e^{-\frac{m\varepsilon}{2\hbar}\left[\left(\frac{x-x_{n-1}}{\varepsilon}\right)^2 + \cdots + \left(\frac{x_1-x'}{\varepsilon}\right)^2\right]}$$

$$\frac{x_k - x_{k-1}}{\varepsilon} \to \frac{dx(\tau)}{d\tau} = \dot{x}(\tau)$$

$$\rho(x,x';u) = \int \mathcal{D}x\, e^{-S/\hbar}$$

其中 $S = \int_0^u d\tau\, \mathcal{L}(\tau)$，$\mathcal{L}(\tau) = \frac{m}{2}(\dot{x}(\tau))^2$

自由粒子拉氏函数.

$$-\frac{\partial}{\partial \tau}\rho(x,x;\tau) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\rho(x,x;\tau)$$

$Z = \mathrm{Tr}\,\rho$，坐标空间

$$Z = \int dx\, \rho(x,x) = \int_{x(0)=x(\beta\hbar)=x} \mathcal{D}x(\tau)\, e^{-\int_0^{\beta\hbar} d\tau\, \mathcal{L}}$$

这对任何相互作用系统都对，对玻色正则系综

$$Z_G = \int \mathcal{D}x(\tau)\, e^{-S_G}, \qquad S_G = S - \mu N.$$

## 6.4 作业、讲义群和其他：$d=2$.

partition function 中 $\tau \to it$，就是量子力学中一个粒子的传播子.

$$\rho(\vec{x},\vec{x}';t) = \int \mathcal{D}x\, e^{i\int_0^t dt\, \mathcal{L}}$$

$\mathcal{D}x$ 是对所有可能的路径求和. 在二维空间，任何路径对点状拓扑障碍是不变的. 但在二维空间

路径"1"和"2"不等价. 对"1"和"2"不能连续地变.

$$\therefore \quad \mathcal{D}x \to \varphi(\alpha)\,\mathcal{D}x_\alpha$$

在一个 $\mathcal{D}x_\alpha$ 中的所有路径都可以连续变. $\alpha$ 是二维空间中所有可变一路径的一等价类.

(40)

一圈　二圈　三圈，…

但没有足够的理由证明有的 $\Phi(\alpha)$ 都相同。最合乎常识的 $\Phi(\alpha)$ 可以是一个数。但这相同一等价类中的路径数之差表明 $\Phi(\alpha)$ 是一个 phase factor，即 $|\Phi(\alpha)|=1$。

若二维空间有 N 个粒子，则记 $R^{2N}-\{\vec r_1,\dots,\vec r_N\}=M_N$，是位型空间，是多样连通的，∴ 有很多非平庸的 $\alpha$ 的类

Braiding!　Braid group.
辫子群

思考题：
为什么 Fermion 的自旋是半整数，Boson 的自旋是整数？

对 N 个粒子，有 $B_N(R^2)$。显然，$B_N$ 中的所有辫子（无限，nonabelian）都可以用最邻近二个的 braiding 来生成，记 $\sigma_i$ 是 $x_i$ 与 $x_{i+1}$ 的对换，且左边的线在右边的上方：

$=\sigma_i$　　$\sigma_i^{-1}=$　　$=I=\sigma_i\sigma_i^{-1}=\sigma_i^{-1}\sigma_i$

从二个来看一图看：

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

分别：

$$\sigma_i\sigma_k=\sigma_k\sigma_i\quad(k\neq i\pm1)$$

辫子群是一个 non-abelian group，但一维表示是 abelian：二维 ⇒ 量子群 $\mathcal{E}_2$

这就是一个辫子群的满足的所有关系。设 $\Phi_\theta(\sigma_i)$ 是其一维表示，$\Phi_\theta(\sigma_i)=e^{-i\theta}$ 满足辫子群关系。（$0\le\theta<2\pi$）。当 $\theta=0$，⇒ Bose 统计，当 $\theta=\pi$，⇒ Fermi 统计。$\theta=$ 任意数 ⇒ 分数统计。

∴ $\Phi_\theta(\sigma_i^{\pm1})=e^{\mp i\theta}=\cancel{\exp\left[-i\frac{\theta}{\pi}\sum_j\Delta\phi_{i,i+1}\right]}$

$e^{-i\frac{\theta}{\pi}(\pm\pi)}=\exp\left[-i\theta/\pi\sum_{i<j}\Delta\phi_{ij}\right]$

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

推广到一般的 $\alpha$：

$$\Phi_\theta(\alpha)=\exp\left(-i\frac{\theta}{\pi}\int dt\,\frac{d}{dt}\sum_{i<j}\Delta\phi_{ij}\right).\qquad r=(\vec r_1,\dots,\vec r_N).$$

∴ 使得 $\cancel{K(r't';rt)}$ $\cancel{K(r't',rt)}=\int\exp\left\{i\int_r^{r'}dt\left[L-\frac{\theta}{\pi}\frac{d}{dt}\sum_{i<j}\Delta\phi_{ij}\right]\right\}\mathcal{D}r(t)$

~~现在来看分数统计的路径积分法~~　~~没有分数统计的~~

~~多体~~ ~~没有分数统计~~ ~~$\psi(r,t)$~~　~~记 $\psi(r,t)$ 是多体没有分数统计的 single-valued~~

~~由传播子定义~~

$$\cancel{\psi(r',t')=\int_{M_N}dr\,K(r't';rt)\,\psi(r,t).}$$

~~设 $r_0$ 是 $M_N$ 中的一个固定点。定义~~

$$\cancel{\psi(r,t)=\exp\left\{-i\frac{\theta}{\pi}\right)\int_{r_0}^{r}dr\,d\left(\sum_{i<j}(\phi_{ij}(t))\right)\psi(r,t).}$$

现在来看分数统计的没有分数统计的该怎么办。

如果没有 braiding 图时，

$$\psi(r't')=\int\mathcal{D}r\,K^{(0)}(r't';rt)\,\psi(r,t).$$

定义 $\tilde\psi(r't')=\exp\left\{-i\frac{\theta}{\pi}\int_{r_0}^{r'}d\left(\sum_{i<j}\phi_{ij}\right)\right\}\psi(r't')$，∴ 考虑了 braiding 图时后的没有分数统计，（$r_0$ 是一个参考点，如 ~~braiding~~ $t=0$）。则

$$\tilde\psi(r't')=\int\mathcal{D}r\,K(r't';rt)\,\tilde\psi(rt)$$

K 包括从 $t\to t'$ 时的 braiding 图。

若把辫子

$$\tilde\psi(r,t)=\prod_{i<j}\frac{(z_i-z_j)^{\theta/\pi}}{|z_i-z_j|^{\theta/\pi}}\,\psi(z,t)$$

$$=\prod_{i<j}|z_i-z_j|^{\theta/\pi}f(z,t).$$ 其中 f 是反对称的

则 θ 的确定出统计参数。

## §6.5 一维统计：相互作用相关 (5)

在一维空间，任意二个粒子要交换位置就必须相互接触，所以除了自由粒子，统计与相互作用相关。~~我们举一个例子~~ 首先，我们推广 Bose 和 Fermi 统计：N个 particle 占据 G 个态。

$$W_{BS} = \frac{[G+(N-1)(1-S)]!}{N![G-SN-(1-S)]!} \longrightarrow \text{参考理论，考虑 first}$$

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

当 $S=1$ $W_1 = \frac{G!}{N!(G-N)!} = W_F$

$0<S<1$，则是对 Bose 和 Fermi 统计的推广。

~~如果有多种~~ 如果有一个分布 $\{N_\alpha\}$，则

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

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

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

这里 $S_{\alpha\beta}$ 表示不同"量子态"指标之间有相互作用。

二个例子：

例1. $\delta$ 相互作用玻色子 ($c=0$，自由)

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

~~用到相位变换~~

这个问题早被解决。作"Fourier"展开，互动的空间，总能量是 $E = \sum_i k_i^2$. ~~$k_i = \frac{2\pi}{L}$~~

~~$\alpha \to k$~~ 在取连续极限下，$\alpha \to k$ 连续

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

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

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

当 $c\to\infty$，$\theta'=0$，$S(k,k') = \delta(k-k')$. → ideal Fermion

当 $c\to 0$，$S(k,k') = -\delta(k-k')$. ideal Boson.

~~在中间~~ 一般 $c$，称为排斥的理想气体。

例2: Calogero-Sutherland (Fermion 的推广)

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

$L\to\infty$. 相互作用 $\to \lambda(\lambda-1)/(x_i-x_j)^2$.

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

$$\therefore \theta' = 2\pi(\lambda-1)\,\mathrm{sgn}(k-k').$$

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

$\lambda=2$, dual semion.

---

可以根据 Bethe Ansatz 写出"单粒子能量" $\epsilon(k)$. 这个 $\epsilon(k)$ 一般由一个积分方程解出 (但对 C-S model:

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

)

于是配分函数 $Z_G$:

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

## 第七章 相变、临界现象和重正化群简介

热力学中不同物理性质的体系称为不同的相，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，两相或三相可以平行存在。这些条件由所谓相变曲线、点等。于是，可以根据这些曲线、点画出参数空间的相图。根据热力学量在相平行时的行为，可以将分类相变。

一级相变：相变点，两相的化学势相等，但~~在~~有一阶偏微分不相等，即

$$\mu^a = \mu^b = 0, \quad s^a - s^b = -\left(\frac{\partial\mu^a}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial\mu^b}{\partial T}\right)_p \neq 0, \cdots$$

二级相变：$\Delta\mu = 0$，$\Delta s = 0$，$\Delta v = 0$，… 但 $\frac{\partial\mu}{\partial T}$，$\frac{\partial\mu}{\partial p}$，$\frac{\partial\mu}{\partial n}$ 不连续或发散。

比如 $\Delta C_p$，$\Delta\alpha$ (热膨胀系数)，$\Delta\kappa_T$ (压缩系数) 不连续或发散

同样可以定义三级相变。但三级相变的例子只有 BEC。三级以上的相变在物理学中还未发现。

(K-T，有无限级相变之说)

## §7.1 朗道二级相变理论简介

朗道建立描写二级相变的唯象理论，引入了二个重要概念：序参量和对称性破缺。

序参量是用来区分两个相的不同的"物理量"，例如，在铁磁性物质中，有顺磁相和铁磁相。在高温时，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，磁化强度 $M=0$。随着温度的降低，由于电子之间的交换相互作用，铁磁性物质中的电子自旋趋于同向，平均来说 $M\neq 0$。$M=0$ 到 $M\neq 0$ 的温度就是临界温度 $T_c$。

$M=0$　　$M\neq 0$

这个 $M$ 称为铁磁性序参量。在高温相，$M=0$，说明电子自旋取任何方向的几率都一样，~~电子~~自旋有"转动不变性"（自旋的 $SU(2)$ 不变性）。而在低温，$M\neq 0$ 表明电子自旋喜欢取某一方向，"转动不变性"破坏了，这称为"对称性破缺"。降温引起的 $M\neq 0$ 是电子之间相互作用造成的，这样的称为"自发破缺"。$SU(2)$ 对称也可由加一外磁场引起，称之为"明显破缺"。序参量和是"对称性破缺"的后果，这样的"对称性"、"序参量"和"（自发）破缺"的例子有很多：

| | | |
|---|---|---|
| 固液相变 | 平移不变性 | DLRO |
| 液体-液晶 | 转动不变性 | 密度的各向异性 |
| 超导-金属 | 基态规范对称性 | $\lvert$电子对波函数$\rvert^2$ |
| 玻色子超流 | $k=0$ 粒子数守恒 | ODLRO |
| ~~玻色子超流~~ | ~~粒子数~~ | |
| Cu-Zn 二元合金 | 晶体结构 | 滑移共轭平面 |
| 居 相变 | 移位 | $\frac{W_1-W_2}{W_1+W_2}$ $W_i$: 占位概率 $W_i$ 几率 |

也有一些不是二级相变，但"序参量"概念仍有用的相变例子：

气-液相变　一级相变（体积突变），$\rho_{liquid}-\rho_{gas}\neq 0$。

外磁场中超导-金属相变　一级相变（电子数体积突变），$\lvert$超导电子对波函数$\rvert^2$。

理想玻色子超流　二级相变　$k=0$ 玻色子密度。

---

朗道理论要点是~~把自由能写成序参量的函数~~把自由能在临界点附近按序参量展开。然后研究序参量对~~温度~~温度的依赖。林志忠书中举了 $H=0$ 时 $M$ 的例子。请大家自习。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 $\psi$（电子对的波函数）的函数，在临界点 $g_s(\psi=0)=g_n$。$g_n=f-\vec{B}\cdot\vec{H}$ 是正常态的 Gibbs free energy。展开 $g_s(\psi)$

$$g_s(\psi)=g_n+A|\psi|^2+\left(\frac{B}{2}\right)|\psi|^4+\cdots \qquad (\psi\text{ 是复数})$$

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

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

$B(T)$ 是 $|\psi|^4$ 的系数，$\therefore$ 取 const. 即可。

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

~~在临界点~~ 物理上，要求自由能极小：

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

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

另一方面，$g_n-g_s=\mu_0 H_c^2(T)/2$，

$\therefore$ 在 $T_c$ 附近

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

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

GL 理论起源于原有 Landau 理论一处方法，假设序参量 $|\psi|^2=n_s$ 有空间分布，这样，$g_s$ 也有空间分布，

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

$$\Downarrow \text{加外磁场}$$

$$\left|(-i\hbar\nabla-e^*\vec{A})\psi\right|^2$$

$$\parallel$$

$$-|\nabla\psi|^2$$

总 Gibbs 自由能为

$$G_s=\int d^3r\, g(\vec{r})$$

$$\frac{\delta G_s}{\delta\psi^*}=0\ \Rightarrow\ \begin{cases} A\psi+B|\psi|^2\psi-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2\psi=0 \\ \vec{n}\cdot\nabla\psi=0 \quad (\text{立边界}). \end{cases}$$

GL 方程。一个简单应用 序参量的相位改变引起的 $|\vec{A}\psi|\ll|\nabla\psi|$，则可以在 GL 方程中忽略 $\vec{A}$，而 $\psi\approx\psi_0$。$\psi_0=\psi_0(\infty)=\sqrt{\frac{A}{B_c}}$ 很接近。定义 $f=\frac{\psi}{\psi_0}$，取 $f^*=f$。则

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*\alpha}\nabla^2 f + f - f^3 = 0,$$

$$\xi^2(T) \qquad \xi^2\nabla^2 f + f - f^3 = 0.$$

$\xi$是这方程的特征长度. 半无限大超导体,

$$\xi^2\frac{d^2 f}{dz^2} = -f(1-f^2).$$

$$f(z=0)=0,\quad \left.\frac{df}{dz}\right|_{z\to\infty}=0.$$

$$f(z\to\infty)=1 \qquad \left(\frac{df}{dz}\right)_{z\to\infty}=0$$

两边乘以 $\frac{df}{dz}$, $\int_\infty^z dz$

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

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

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

在临界点附近,

$$\xi(T) = \frac{\hbar}{\left[2m^*(T_c-T)\frac{dA}{dT_c}\right]^{1/2}} \to \infty,\quad T\to T_c.$$

序参数的相干长度在相变点 $\to\infty$.

## §7.2 临界现象和临界指数

在上节, 我们看到在临界点, (二级相变点) ~~这样的 $\xi(T)$ 发散 $\propto |T-T_c|$~~

$\xi(T)\propto |T-T_c|^{-1/2}$. 物理量在临界点出现的对 $\Delta T$ 的 ~~幂指数~~ 依赖称为临界现象, 幂指数称为临界指数. 根据不同的物理量, 临界指数分别为 $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \nu, \eta$.

物理量的统计平均值在临界点附近按 $\varepsilon = \frac{T-T_c}{T_c}$ 展开: $f(\varepsilon) = A\varepsilon^\lambda(1+B\varepsilon^\alpha+\cdots)$, $\alpha>0$.

$$\lambda = \lim_{\varepsilon\to 0}\frac{\ln f(\varepsilon)}{\ln\varepsilon}$$ 就是临界指数.

(1) $\beta$ 序参数随温度的变化, 例如

$$M(T) \propto (T-T_c)^\beta.$$

$$|\psi|^2 \propto (T-T_c)^{1/2}.$$

序参数 $\sim |T-T_c|^\beta$

~~实验上 $\beta$: 0.30 ~ 0.35~~

液气相变: $\Delta\rho \sim (T_c-T)^\beta$, $T\to T_c^-$, $p=p_c$).

(2) 临界等温线的"平坦度", $\delta$.

$$H = M^\delta \operatorname{sgn}(M),\quad (T=T_c,\ H\to 0).$$

$$(p-p_c) \sim |\rho-\rho_c|^\delta \operatorname{sgn}(\rho-\rho_c),\quad (T=T_c,\ \rho\to\rho_c)$$

$$(H-H_c) \sim |\psi|^\delta,\quad (T=T_c).$$

外场 $\sim$ 序参数$^\delta$ ($T=T_c$)

(3) $\chi_0$ 或 $\kappa_T$; $\gamma$.

$$\chi_0 = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T\Big|_{H\to 0},$$ susceptibility. 磁极化率.

$$\chi_0 \sim (T-T_c)^{-\gamma},$$ 无论是 $T\to T_c^+$ 还是 $T\to T_c^-$.

自发磁化 $\sim |T-T_c|^{-\gamma}$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T,$$ 等温压缩率

$$\kappa_T \sim (T-T_c)^{-\gamma},\quad (T\to T_c,\ p\to p_c).$$

(4). 热容(比热), $\alpha$.

磁热 $C_H \sim |T-T_c|^{-\alpha}$, $(H\to 0)$

定体 $C_V \sim |T-T_c|^{-\alpha}$, $(T\to T_c,\ p=p_c)$.

(5) ~~关联长度 $\nu$~~

~~例如对高斯分布 $f\sim e^{-\frac{z^2}{\xi^2}}$, $\xi\to\infty$~~

(5) 关联长度, 临界指数 $\nu$.

~~在~~ 对子间中任一物理量 $A(\vec r,t)$, $B(\vec r',t')$

定义平均值 ~~$\langle A(\vec r,t)A\rangle$~~

$$\langle (A(\vec r,t)-\langle A\rangle)(B(\vec r',t')-\langle B\rangle)\rangle$$

称为 AB 之间的关联函数, 例如对自旋系统

$$\langle (S_i-\langle S_i\rangle)(S_j-\langle S_j\rangle)\rangle \quad (\text{格点位置 } i, j)$$

称为自旋-自旋关联函数.

若 $A=B$, $\vec r=\vec r'$,

$G(\vec r) = \langle (A(\vec r,t)-\langle A\rangle)^2\rangle$ 则代表 $A(\vec r,t)$ 的涨落.

在平均场近似下, ~~在临界点处~~, 一般地

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

~~例如~~ 则 $\xi$ 称为关联长度. 在临界点附近

$$\xi \sim |T-T_c|^{-\nu}$$

$$f-1 \sim e^{-\frac{z}{\sqrt{2}\xi}}$$

超导 GL eq.: ~~$\xi\sim$~~ $\xi \sim |T-T_c|^{-1/2}$

磁关联长度 $\xi \sim |T-T_c|^{-1/2}$. 是临界点

over estimation.

实际上在零磁场时偏高. 平均场的 estimation.

Advanced Statistics Mechanics 61 – 64

(b) 关联函数，η

(04)

平均场计算的关联函数的指数 decay 在临界点往往是不对的。正确的结果是

$$G(r) \sim r^{-d+2-\eta}.$$ d是空间维数

到动量空间

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

这些临界指数都在实验上可以测量，但由于临界点附近的时空很大，每次测量达到平衡所需时间很长（临界慢化），测量程序不易（见林书 p480）。但分析这些结果发现，不同指数之间存在某一定的关系，称为标度律

$$\alpha+2\beta+\gamma=2$$
$$\gamma=\beta(\delta-1)$$
$$\gamma=\nu(2-\eta)$$
$$\nu d=2-\alpha.$$

6个临界指数，4个关系，2个独立。

这些关系不依赖于具体系统和微观细节无关，具有一定的普适性：（普适性假设）。

系统的临界行为由二个因素决定：空间维数 d 和序参量的维数 n。具有相同 d 和 n 的系统属于同一个普适类。具有相同的临界行为。~~不是指序参~~

* 一个系统的序参量可以是实数，复数和矢量。

如果是实数，n=1，复数 n=2，三维矢量，n=3。

n=1，气液相变中的密度差，二元合金中的占位几率差。

n=2，平面自旋模型（XY模型），超流，超导中的超流态序参量。

n=3，海森堡模型中的磁化强度矢量。

* 普适性背后的物理原因是在临界点的关联长度大于其他特征长度，例如，lattice spacing，相互作用力程及微观细节，（晶格结构等特性）都不重要，被系统的长程合作所屏蔽掉。

## 第7章 量子相变

(07)

量子相变是指 T=0 时，系统不同相之间由于某一参数的变化引起的相变。对一个有限系统，设 H(g) 为哈密顿，g 是 coupling constant，一般来说，E(g) 是 g 的平滑函数，不会发生相变。有一种情况可能：$H=H_0+gH_1$，$[H_0,H_1]\neq 0$。这时，$H_0$ 和 $H_1$ 不同时对角化，有交叉的本征态。

$$E_n=E_n^{(0)}+gE_n^{(1)}.$$

$E_0=E_0^{(0)}+gE_0^{(1)}$，$E_1=E_1^{(0)}+gE_1^{(1)}$。若在一点 $g=g_c$，$E_0(g_c)=E_1(g_c)$，则 $g_c=\dfrac{E_1^{(0)}-E_0^{(0)}}{E_0^{(1)}-E_1^{(1)}}(<0)$

例如，

$$E_1=2+g3$$
$$E_0=1-g(-2),\quad g_c=-\frac{1}{5}.$$

level crossing 的相变

在大多数情况下，$[H_0,H_1]\neq 0$，这种 level cross 会被打开。

（也可以在 g>0 处出现）。

在 infinite lattice 系统，有可能出现两种情况，(i) 简单的 level cross，(ii) 打开的 gap 无限接近于零。这就是量子相变。在相变前后，correlation function 会有普适性的不同。

由此我们看到，量子相变发生在能隙 $\Delta\to 0$ 或是基态的无限发生 gapless。即

$$\Delta\sim J|g-g_c|^{z\nu}.$$ （把 $T\to 0$）

$J$ 是 non-universal，系数，依赖于具体系统。

（$g\to g_c^{\pm 0}$ 时对称不一样）。

类似地，也可以定义 correlation length $\xi$

$$\xi\sim\Lambda^{-1}|g-g_c|^{-\nu},$$

则 $\Delta\sim\xi^{-z}$

Advanced Statistics Mechanics

有限温度，分为二种情况，

① $k_BT > \Delta$，这时，量子涨落比热涨落强。

∴ 称为 Quantum critical.

② $k_BT < \Delta$，对热涨落能量比量子涨落，热涨落 Dominant. 这时，会发生经典相变.

另一种情况是，没有经典相变.

## §7.4 Ising model

为了对相变、临界指数，量子相变有一个更直观的感受，我们讨论 Ising model.

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

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

### §7.4.1 平均场近似.

首先让我们看平均场近似，

$$H = -\sum_i \sigma_i\left(B + J\sum_\delta \sigma_{i+\delta}\right)$$

$$= -\sum_i \sigma_i (B + h_i).$$

用 $\langle\sigma_{i+\delta}\rangle$ 代替 $\sigma_{i+\delta}$，且认为 $\sum_\delta \bar\sigma_{i+\delta} = \sum_\delta \bar\sigma = z\bar\sigma$.

$$H_{MF} = -\sum_i (B+\bar h)\sigma_i \qquad \bar h = zJ\bar\sigma.$$

这样，$Z_N = \sum_{\sigma_1}\cdots\sum_{\sigma_N} \exp\left[\beta(B+\bar h)\sigma_i\right]$.

$$= \sum \prod_{i=1}^N \exp\beta(B+\bar h)\sigma_i$$

$$\cancel{= \sum_{\sigma_1}\prod_{i=1}^N \exp\beta(B+\bar h)\sigma_i \cdots \sum}$$

$$= \sum_{\sigma_1}\exp\beta(B+\bar h)\sigma_1 \sum_{\sigma_2}\exp\beta(B+\bar h)\sigma_2\cdots$$

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

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

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

由此，

$$F = -kT\ln Z_N$$

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

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

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

自洽方程.

取 $B=0$，$\bar\sigma = \tanh\left(\frac{zJ/k}{T}\bar\sigma\right) = \tanh\left(\frac{T_c}{T}\bar\sigma\right)$.

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

* $T>T_c$，两条线只有一个交点 $\bar\sigma=0$，∴ 方程只有 $\bar\sigma=0$ 一个解

* $T<T_c$，两条线有三个交点

即 $T>T_c$ 为无序相，$T<T_c$ 为有序相.

$\Leftarrow \bar\sigma = \begin{cases} 0 \\ \pm\sigma_0 \end{cases} \Rightarrow \pm\sigma_0$ 时自由能低

∵ $\ln\cosh x \geq 0$，且 $x=0$ 时为 0 ∴ $\bar\sigma=0$ 自发破缺！

显然，$H(-\sigma_i) = H(\sigma_i)$，有 $Z_2$ 对称性，系统处于一个任意 $\bar\sigma = \sigma_0$ or $-\sigma_0$ 态，⇒ 自发破缺.

注意 $\sigma_0$ 是 T 的函数，当 $T\sim T_c$ 时，$\sigma_0 \sim 0$.

∴ $\tanh\frac{T_c}{T}\bar\sigma \approx \frac{T_c}{T}\bar\sigma - \frac{1}{3}\left(\frac{T_c}{T}\bar\sigma\right)^3 = \bar\sigma$

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

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

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

有 F，可以计算 $C_B = \begin{cases} 0, & T\to T_c^+ \\ 3Nk, & T\to T_c^- \end{cases}$

还可证明：$M \sim (T-T_c)^{-1}B$，

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

$M(T_c, B) \sim B^{1/3}$.

作业.

⇒ 平均场子，$\beta = \frac{1}{2}$，$\alpha=0$，$\gamma=1$，$\delta=3$. $T_c = \frac{zJ}{k_B}$ = finite.

## §7.4.2 一维伊辛模型的精确解

(平均场方法？用转移矩阵法)

PBC.

$$H = -J\sum_n \sigma_n\sigma_{n+1} - h\sum_n \sigma_n \qquad (\sigma_i = \sigma_{N+i})$$

$$Z = \sum_{\sigma_1,\cdots\sigma_N} \exp\{\underbrace{K}_{J/kT}\sum_n \sigma_n\sigma_{n+1}\}\exp\{\underbrace{B}_{h/kT}\sum_n \sigma_n$$

$$= \sum_{\{\sigma_1\cdots\sigma_N\}} \exp\{B\sigma_1\}\delta_{\sigma_1\sigma_1'}\exp\{K\sigma_1'\sigma_2\}$$
$$\exp\{B\sigma_2\}\delta_{\sigma_2\sigma_2'}\exp\{K\sigma_2'\sigma_3\}\cdots$$
$$\cdots\exp\{B\sigma_N\}\delta_{\sigma_N\sigma_N'}\exp\{K\sigma_N'\sigma_1\}.$$

定义 $(V_1)_{\sigma_i\sigma_j} = \exp(K\sigma_i\sigma_j)$

$(V_2)_{\sigma_i\sigma_j} = \exp(B\sigma_i)\delta_{\sigma_i\sigma_j}$ $\left(\begin{array}{l}\sigma_i=\pm1\\ \sigma_j=\pm1\\ 2\times2\text{ 矩阵}\end{array}\right)$

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

$$Z = \sum_{\{\sigma_n;\sigma_n'\}} (V_2)_{\sigma_1\sigma_1'}(V_1)_{\sigma_1'\sigma_2}\cdots(V_2)_{\sigma_N\sigma_N'}(V_1)_{\sigma_N'\sigma_1}$$

$$= \mathrm{Tr}(V_2V_1\cdots V_2V_1) = \mathrm{Tr}(V_2V_1)^N \qquad \boxed{\text{PBC}}$$

$$= \mathrm{Tr}(V_1^{1/2}V_2V_1^{1/2})^N \equiv \mathrm{Tr}(V^N).$$

其中

$$V = \begin{pmatrix}\exp(K+B) & \exp(-K)\\ \exp(-K) & \exp(K+B)\end{pmatrix}.$$

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

$$\therefore \mathrm{Tr}\,V^N = \mathrm{Tr}\left[\begin{pmatrix}\lambda_+ & \\ & \lambda_-\end{pmatrix}^N\right] = \lambda_+^N + \lambda_-^N$$

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

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

(free energy per spin)

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

$$= \sinh B\left(\sinh^2 B + e^{-4K}\right)^{-1/2}.$$

$\xrightarrow[T\to0]{B\to0} 0$. ∴ 在有限温度时没有磁性.

(而平均场下, $T_c = \frac{2J}{k_B} \neq 0$. ∴ 平均场在一维失效.)

当 $T\to0$, $M \to \frac{\sinh B}{\sinh B} = 1$. 是有序的.

∴ $T_c = 0$. 这时, 没有通常的 critical exponents in 定义. 见 Pathria 第相变讨论.

## §7.4.3 二维伊辛模型

二维 Ising model 在 PBC, $h=0$ 时可以严格解.

对角方格子. 可以用转移矩阵的办法来解. 办法是先解一条链. 然后再看耦合. 当 $h=0$, 一维的转移矩阵

$$V = \exp(K)I + \exp(-K)\sigma_x$$
$$= \exp K\left(I + \exp(-2K)\sigma_x\right)$$

定义常数 $a$: $\tanh a = \exp(-2K)$.

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

现在要把 $V$ 写成一个单 spin 形式.

$$V = A\exp(a\sigma_x).$$
$$= A\cosh a\,(I + \tanh a\,\sigma_x)$$
$$= A\cosh a\,(I + \exp(-2K)\sigma_x)$$

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

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

~~这是 $2M\times2M$~~

$$Z = \sum_{\{\sigma_{m,n}\}} e^{K_1\sum_{m,n}\sigma^z_{mn}\sigma^z_{m,n+1} + K_2\sum_{m,n}\sigma^z_{mn}\sigma^z_{m+1,n}}$$

对给定 $m$,

第一部分记作 $\prod_j V_1(j,m)$,

$$= V(m) = (\sinh 2K_1)^{N/2}\exp\left(K_1\sum_j \sigma_{jx}^{(m)}\right)$$

第二部分 $e^{K_2\sum_j \sigma^z_{mj}\sigma^z_{m+1,j}} \equiv V_2(m)$ ($2M\times2M$ 矩阵)

这样 $Z = \mathrm{Tr}(V_1^{1/2}V_1V_2^{1/2})^M = \mathrm{Tr}\,V^M$.

$V_1$ 和 $V_2$ 都是 $2M\times2M$ 矩阵. ~~求 $V_m$ 对角化~~

$V_m$ 对角化: 定义

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

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

$$\sigma_{j\pm} = (\sigma_{jx} + i\sigma_{jy})/2$$

$\{c_j^\dagger, c_{j'}\} = \delta_{jj'}$, 其他为 0.

Jordan–Wigner 变换. $c^\dagger c = \sigma_+\sigma_-$

例如：$\sigma_{j+} = \left[\exp\left(\pi i \sum_{l=1}^{j-1} c_l^\dagger c_l\right)\right] c_j$

$\sigma_{j-} = [\qquad\qquad] c_j^\dagger$.

~~互换~~ 注意到 $(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z) \to (-\sigma_z, \sigma_y, \sigma_x)$

不改变 pauli matrix 的对易关系. ∴ 特征不变.

∴ 在 $V_1$ 和 $V_2$ 中作上述的变换. $\sigma_x\sigma_y = i\sigma_z$.

这样, $V_1 = (\sinh 2K)^{M/2} \exp\left[-2K_1 \sum_j (\sigma_{j+}\sigma_{j-} - \frac{1}{2})\right]$

$= (\sinh 2K)^{M/2} \exp\left[-2K \sum_j (c_j^\dagger c_j - \frac{1}{2})\right]$

在 $V_2$, $\sigma_z \to \sigma_x = \sigma_+ - \sigma_-$, 经过类似的

$$V_2 = \exp\left\{K_2 \sum_{j=1}^{M} (c_j^\dagger - c_j)(c_{j+1}^\dagger + c_{j+1}) - (-1)^{\hat{n}} (c_M^\dagger - c_M)(c_1^\dagger - c_1)\right\}$$

$$\hat{n} = \sum_{l=1}^{M} c_l^\dagger c_l.$$

$V_1 V_2$ 是一个~~二~~自由费米子的形式. 可以对角化.

结果是 (16)

$$\frac{F}{N} = -\beta^{-1}\left[\ln(2\sinh 2K_1)^{1/2} + \frac{1}{4\pi}\int_{-\pi}^{\pi} \epsilon_q \, dq\right]$$

$$\cos \epsilon_q = \cosh 2K_2 \cosh 2a - \sinh 2K_2 \sin 2a \cos q.$$

一些结果: $T_c$ 由 $\sinh 2a = \sinh 2K_2$ 定

当 $J_1 = J_2$ 时, $\frac{k_B T_c}{J} \simeq 2.27$.

* 比热 $C \propto \ln\left|1 - \frac{T}{T_c}\right|$.

* $M(T) \propto \begin{cases} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/8} & T < T_c \\ 0 & T > T_c. \end{cases}$

* $g(r) \sim \begin{cases} (T_c - T)^{1/4} e^{-r/\xi} / (r/\xi)^{1/2} & T > T_c \\ (T_c - T)^{1/4} e^{-2r/\xi} / (r/\xi)^2, & T < T_c \end{cases}$

$\xi \sim (T - T_c)^{-1}$.

* $\chi \sim |t|^{-7/4}$.

| | | MF | |
|---|---|---|---|
| | $\alpha = 0$ (ln) | $\alpha = 0$ (discontinuation) | |
| | $\beta = \frac{1}{8}$ | $\beta = \frac{1}{2}$ | |
| $(\delta = 15)$ | $\gamma = \frac{7}{4}$. | $\gamma = 1$ | $\delta = 3$. 定义不一样. |
| | $\nu = 1$ | $\nu$. | |
| | $\eta = \frac{1}{4}$ | $\eta$ | |

## §7.4.4 1+1 维量子 Ising model. (11)

1+1 维 (时间+空间) 的 Ising model 又叫横场 Ising model.

$$H = -K \sum_n \sigma_n^z \sigma_{n+1}^z - h \sum_n \sigma_n^x.$$

由于 $[\sigma_n^x, \sigma_n^z] \neq 0$, ∴ 不易, 由于 $\vec{h}\cdot\vec{\sigma} = h\sigma^x$, 在 x 方向, 占了重点, 叫横场.

为证明 1+1 维的 Ising model 与 2 维经典 Ising model 等价, 证我们先证明 0+1 维单 spin 模型与 1 维经典 Ising 模型等价.

$Z_{1D} \leftrightarrow \mathrm{Tr}\, e^{-H_Q/kT}$,

$\downarrow$

M site lattice

$H_Q = -h_x \sigma_x$, ~~$h_x \Delta\tau = \beta$~~

~~$h_x = e^{-2K}$~~, $(K_1 \gg 1)$

~~$\beta/\Delta\tau = M$~~. $h_x \beta/M = e^{-2K_1}$

前面我们已经知道, 当 ~~K~~ 可以看成 0+1 维 Ising model

~~$Z_1 = \mathrm{Tr}\, V^M$~~

~~$= \mathrm{Tr}\, [e^K (1 + e^{-2K} \sigma^x)$~~

(12)

$$V = V_1 = e^{K_1}(1 + e^{-2K_1}\sigma^x)$$

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

$$V^M = \left(\frac{M}{\beta h_x}\right)^{M/2}\left(1 + \frac{h_x\beta}{M}\sigma^x\right)^M$$

$$= \left(\frac{M}{\beta h_x}\right)^{M/2}\left(1 - \Delta\tau H_Q\right)^{\beta/\Delta\tau}, \quad \left(\Delta\tau = \frac{\beta}{M}\right)$$

$$= \left(\frac{M}{\beta h_x}\right)^{M/2}\left[(1 - \Delta\tau H_Q)^{\frac{1}{\Delta\tau}}\right]^\beta \underset{\Delta\tau \to 0}{=} \left(\frac{M}{\beta h_x}\right)^{M/2} e^{-\beta H_Q}.$$

∴ $M \to \infty$, $Z_{1D} \sim \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_Q}$, up to a const.

~~此时, 在 M 方向 [illegible] 为~~

~~$= \mathrm{Tr}\, e^{-\beta(}$~~

~~此时 = 经典 Ising model~~

~~$\mathrm{Tr}\, e$~~ ~~$\mathrm{Tr}\, V^N$~~ ~~$Z = \mathrm{Tr}\, V^N$~~

~~$V = V_1 V_2 = e^{K_1 K_2}$~~

~~$V = e^{K_1}(1 + e^{-2K_1}\sigma^x)$~~. $e^K$

~~$e^{\sum_{m,n} \sigma_{m,n}^z \sigma_{m+1,n}^z} = e^{\sum_m \sigma_m^z \sigma_{m+1}^z}$~~

二维 Ising model

若 n 条 chain，一维 Ising coupling

$$\rightarrow \cancel{V(j) = \sqrt{\frac{M}{\beta h_x}}\left(1+\frac{h_x\beta}{M}\sigma_j^x\right)}$$

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

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

链间耦合：

$$e^{K_x\sum_{m_\tau,n}\sigma^z_{m_\tau n}\sigma^z_{m_\tau n+1}} = \prod_{m_\tau} e^{K_x\sum_n \sigma^z_{m_\tau n}\sigma^z_{m_\tau n+1}} \simeq e^{\frac{K_x}{\Delta\tau}\beta\sum_n \sigma_n^z\sigma_{n+1}^z}$$

$$\equiv e^{\beta K\sum_n \sigma_n^z\sigma_{n+1}^z}$$

$$\therefore \quad H_{2D} = -\beta\left(-K\sum_n \sigma_n^z\sigma_{n+1}^z - h_x\sum_n \sigma_n^x\right)$$

$$Z_{2D} \Rightarrow Z = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta\left(-K\sum_n \sigma_n^z\sigma_{n+1}^z - \underset{h_x}{\underset{\parallel}{h}}\sum_n \sigma_n^x\right)}$$

$$h\Delta\tau = e^{-2K_\tau}, \quad K\Delta\tau = K_x$$

critical point. $\sinh 2K_x \sinh 2K_\tau = 1, \quad K_\tau \gg 1$

$$\Rightarrow \frac{2K\Delta\tau}{2h\Delta\tau} = 1. \quad \Rightarrow K = h.$$ Quantum critical point.

$K > h$, Ferromagnetic order

$K < h$, Quantum disorder.

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

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

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

当 $h = K$ 时，self-dual.

但，$\mu^z$ order $\Leftrightarrow$ $\sigma^z$ disordrer.

$\mu^z$ disorder $\Leftrightarrow$ $\sigma^z$ order.

$\therefore$ critical point 在 $K = h$.

## §7.5 重整化群

我们已经看到，用平均场理论研究相变，虽然可以给出一些定性的结果，但定量地计算各种临界指数及实际相变温度，并取决于哪种自旋是最不稳的。但精确可解模型太少，且往往不能反映真实物理系统。Kadanoff 首先提出了利用关联长度在临界点发散，系统的观测特征尺度已不重要，可以通过标度变换来把体系不断变简单，但临界行为不变，从而计算临界指数。Kadanoff 虽没有建立一个完整的理论，反因是作标度变换后，要想保持变换后的 Hamiltonian 与变换前一致不容易。Wilson 成功地完善了 Kadanoff 的思想，建立了重整化群理论，并成功地解决了 Kondo 问题，取得非常好的结果。现在有各种不同的 RG theories，例如，实空间 RG，动量空间 RG，变分 RG，连续 RG，DMRG，…

其基本思想都是 (1) 作"粗粒化"尺度变换

(RG 实际上是一个半群，粗粒化后，一些"平均"掉了，不可能再回去了。∴ RG 是没逆元的"Group"，是一个半群。)，找出 RG 变换。

(2) 确定不动点，找出临界点附近不动点及相应参数。(3) 计算 RG 变换的临界指数。

在一些 RG 中，主要用来确定有时不在确定 critical exponents。例如，DMRG，主要用来确定系统的 Groundstates 及低能激发。从而确定一个体系的低能特征。

### §7.5.1 Real space RG

最直观的 RG 是 RSRG。例如，~~粗粒化 (Decimation~~ Kadanoff 的 blocks of spins。对一个 spin model，把 $\ell^d$ ($d$ 是空间 dimensions，$\ell$ 是 integer) 个 spin 看成一起看作一个 spin。但 ~~transformed~~ 命名的 spin 与原来的 spin 性质相同。例如，$\sigma \to \sigma'$ 都是 ±1。

原来 N 个 sites，$\Rightarrow N' = \ell^{-d}N$ sites.

$\vec{r}' = l^{-1}\vec{r}$

$l=2,\ d=2.$

又例 decimation (降维法)

$$Z=\sum_{\{\sigma_i\}}\exp\{-\beta H_N\{\sigma_i\}\}.$$

我把其中 $N-N'$ 个 spins 先求和掉. 希望

$$Z=\sum_{\{\sigma_i'\}}\exp\{-\beta H_{N'}\{\sigma_i'\}\}.$$

~~例如,~~ 例如, 一维 Ising model. 求和掉所有奇数格点.

如果两个系统中自由能的临界点相等. 即

$$N' f^{(s)}(t',h') = N f^{(s)}(t,h) \quad \left(t=\frac{T-T_c}{T_c}\right).$$

$h \leftarrow$ 外场.

(s) → singular 即临界点附近.

$N' = N l^{-d}$

$$\Rightarrow f^{(s)}(t,h) = l^{-d} f^{(s)}(t',h').$$

$t$ 和 $t'$, $h$ 和 $h'$ 都很小, ∴ 线性部分.

$$t' = l^{y_t} t,\quad h' = l^{y_h} h$$

$y_t$ 和 $y_h$ 待定.

根据 scaling 假定, $f$ 应该是一个函数, ∴ $f$ 应该是

$$\frac{h'}{|t'|^{y_h/y_t}} = \frac{h}{|t|^{y_h/y_t}} = \text{const}$$

(3)式, 为了消除 $l^{-d}$, ∴ $f^{(s)}$ 应该有形式

$$f^{(s)}(t',h') = |t'|^{d/y_t}\,\tilde{f}(h'/|t'|^{\phi})$$

$$\Rightarrow \cancel{f^{(s)}(t,h) = |t|^{d/y_t}\,\tilde{f}(h/|t|^{\phi})}.$$

$$f^{(s)}(t,h) = l^{-d}|t'|^{d/y_t}\,\tilde{f}(h/|t'|^{\phi})$$

$$= l^{-d}|l^{y_t}t|^{d/y_t}\,\tilde{f}(h/|t|^{\phi})$$

$$= |t|^{d/y_t}\,\tilde{f}(h/|t|^{\phi}).$$

如果这些都可以做到, 则在临界点附近

$$C_h = \frac{\partial^2 f^{(s)}}{\partial t^2} \sim |t|^{-(2-d/y_t)} \Rightarrow \alpha = 2-\frac{d}{y_t}$$

$$\frac{M}{N} = \frac{\partial f^{(s)}}{\partial h} = |t|^{d/y_t}|t|^{-\Delta}\frac{d}{d(h/|t|^{\phi})}\tilde{f}(h/|t|^{\phi})$$

$$\sim |t|^{\frac{d}{y_t}-\Delta} \Rightarrow \beta = \frac{(d-y_h)}{y_t} = 2-\alpha-\Delta$$

$$\frac{\partial M}{\partial h} = \frac{\partial^2 f^{(s)}}{\partial h^2} = |t|^{d/y_t}|t|^{-2\Delta}\frac{d^2}{d(h/|t|^{\phi})^2}\tilde{f}(h/|t|^{\phi})$$

$$\boxed{\alpha+2\beta+\gamma=2} \qquad \gamma = \frac{2y_h-d}{y_t} = -(2-\alpha-2\Delta).$$

---

~~(84) 例子: (85) 此时仅有临界点附近~~ (85)

$\xi = \Delta/\beta = y_h/(d-y_h)$ $\boxed{\gamma=\beta(\delta-1)}$ ⇒ (90)

correlation length, rescaling

$$\xi' = l^{-1}\xi.$$

而我们又希望 $\xi \sim |t|^{-\nu}$, $\xi' \sim |t'|^{-\nu}$.

$$l^{-1} = \left(\frac{\xi'}{\xi}\right) = \left(\frac{t'}{t}\right)^{-\nu} = l^{-\nu y_t}, \quad \nu y_t = 1,\ \nu = \frac{1}{y_t}.$$

$$\therefore \boxed{d\nu = d/y_t = 2-\alpha}$$

又 $g(r') = \langle\sigma'(\vec{r}')\sigma'(\vec{0})\rangle \sim r'^{-(d+2-\eta)}$ $(\vec{r}'=\vec{r}_1-\vec{r}_2)$

$g(r) = \langle\sigma(\vec{r}_1)\sigma(\vec{r}_2)\rangle \sim r^{-(d+2-\eta)}$

$$= l^{d+2-\eta}\, r'^{-(d+2-\eta)}.$$

$$\therefore \sigma'(\vec{r}') = l^{(d+2-\eta)/2}\,\sigma(\vec{r})$$

由 scaling relation: $\boxed{\gamma = (2-\eta)\nu}$ ✓

$$\eta = d+2-2y_h.$$

$$\sigma'(\vec{r}') = l^{y_h}\sigma(\vec{r})$$

即 $\sigma$ 与 $\sigma'$ 与 $h$ 一样 rescaling.

$\langle\sigma\rangle$ 与 $h$ 的一样. ✓

hyper scaling relation !!!!

---

§7.5.2 举例: 1维 Ising mod (11)

具体例子, 1维 Ising model.

$$Z=\sum_{\{\sigma_i\}}\exp\left\{\sum_{i=1}^{N}\left(K_0+K\sigma_i\sigma_{i+1}+\frac{B}{2}(\sigma_i+\sigma_{i+1})\right)\right\}$$

$(K_0=0,\ K=\beta J,\ B=\beta h)$ 取 $N=$ even.

$\exp\{\cdots\}$

$$=\prod_{i=1}^{N}\exp\left[K_0+K\sigma_i\sigma_{i+1}+\frac{1}{2}B(\sigma_i+\sigma_{i+1})\right]$$

$$=\prod_{j=1}^{N/2}\exp\{2K_0+K(\sigma_{2j-1}\sigma_{2j}+\sigma_{2j}\sigma_{2j+1})+\frac{1}{2}B(\sigma_{2j-1}+2\sigma_{2j}+\sigma_{2j+1})\}.$$

对 $\sigma_{2j}=\pm1$ 求和

$$=\prod_{j=1}^{N/2}\Big[\exp\{2K_0+K_0(\sigma_{2j-1}+\sigma_{2j+1})+\frac{1}{2}B(\sigma_{2j-1}+\sigma_{2j+1}+2)\}$$

$$+\exp\{2K_0-K_0(\sigma_{2j-1}+\sigma_{2j+1})+\frac{1}{2}B(\sigma_{2j-1}+\sigma_{2j+1}-2)\}\Big].$$

$$=\prod_{j=1}^{N/2}\exp\left[2K_0+\frac{1}{2}B(\sigma_{2j-1}+\sigma_{2j+1})\right]$$

$$\cdot 2\cosh\left(K_0(\sigma_{2j-1}+\sigma_{2j+1})+B\right).$$

$\therefore \quad Z_N(K,B) = e^{N'K_0'} Z_{N'}(K',B')$.

写成 ln 形式.

$$K' = \frac{1}{4}\ln\left[\cosh(2K+B)\cosh(2K-B)\right] - \frac{1}{2}\ln\cosh B.$$

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

~~Fixed points~~: RG eqs:

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

Fixed points:

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

当 $K=0$, 对任何 $B$, fixed point 成立. 这是发相的 fixed point, or $T\to\infty$, 是 trivial.

另一个 fixed point 是 $K=\infty$, $B=0$.

也就是说, 取 $h=0$, 然后 $T\to 0$.

在这个 fixed point 附近

$$K_0' \simeq \frac{1}{2}\ln\cosh 2K \simeq \frac{1}{2}\ln(e^{2K}/2) = K - \frac{1}{2}\ln 2.$$

$$B' \simeq B + \frac{1}{2}\ln e^{2B} = 2B.$$

(由于 $K^*=\infty$, 在这附近 m 性质是无标度)

这时, 定义 $t = \exp(-pK)$, $(p>0)$,

$\Rightarrow t^* = 0$.

$\sigma_{2j+1}, 1, 3, \cdots \to \sigma_j'$: $1, 2, 3 \cdots$

$$Z = \sum_{\{\sigma_j'\}} \prod_{j=1}^{N'/2} \exp(2K_0)^2 \cosh\left(K(\sigma_j'+\sigma_{j+1}')+B\right) \exp\left[\frac{1}{2}B(\sigma_j'+\sigma_{j+1}')\right].$$

如果要求 $Z$ 还是描述 Ising model, 即

$$Z = \sum_{\{\sigma_j'\}} \exp\left\{\sum_{j=1}^{N'}\left[K_0' + K'\sigma_j'\sigma_{j+1}' + \frac{1}{2}B'(\sigma_j'+\sigma_{j+1}')\right]\right\}$$

也就是说: $\sigma_j' = \sigma_{j+1}' = 1$, $\sigma_j' = \sigma_{j+1}' = -1$, $\sigma_j' = -\sigma_{j+1}' = \pm 1$ 时, 都相等.

$$\exp(K_0' + K_0' + B') = \exp(2K_0+B)^2\cosh(2K+B).$$

$$\exp(K_0' + K' - B') = \exp(2K_0-B)^2\cosh(2K-B)$$

$$\exp(K_0' - B') = \exp(2K_0)\,2\cosh B.$$

定义 $\exp(K_0')_0 = x$, $\exp K' = y$, $\exp B' = z$

$$xyz = 2\exp(2K_0+B)\cosh(2K+B)$$

$$xy/z = 2\exp(2K_0-B)\cosh(2K-B)$$

$$x/z = 2\exp 2K_0 \cosh B.$$ 可以解出.

$$e^{K_0'} = x = 2e^{2K_0}\left[\cosh(2K+B)\cosh(2K-B)\cosh^2 B\right]^{1/4}$$

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

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

即 $t' = 2^{p/2}t$.

~~由 $\frac{h'}{|t'|^{y_h/y_t}} = \frac{h}{|t|^{y_h/y_t}} \Rightarrow \frac{h}{|t|^{y_h}}$~~

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

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

与 Pathria 书上 m exact 结果一致 (§13.2)

一维 Ising model 是一个非常特殊的情况. 一般 no RG 性质可由固定点附近 m. 线性化 RG 方程得出: 对一个有 $n$ 个 coupling constants no 子区, 做 decimation: $N' = \ell^{-d}N$, $\xi' = \ell^{-1}\xi$ $(\ell>1)$

重整化群变换是

$$\vec{K}' = R_\ell(\vec{K}). \qquad (\vec{K}^{(0)} = \vec{K}).$$

$$\vec{K}^{(n)} = R_\ell(\vec{K}^{(n-1)}) = \cdots = R_\ell^n(\vec{K}^{(0)}), \quad n = 0, \ldots$$

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

~~Singular free eng~~ Singular part of free energy / per site

~~$f_s^{(n)} = \ell^{-nd} f_s^{(0)}$~~

$$f_s^{(n)} = \ell^{nd} f_s^{(0)}$$ s — singular

$$R_\ell(K^*) = K^*$$

等效工的点 ($K_2 \sim K_3$) $K_2 \to 0$

结构工的点 $K_2 \to 0$.

fixed point. $\Rightarrow \xi(K^*) = \ell^{-1}\xi(K^*)$.

$\Rightarrow \xi(K^*) = 0$, or $\infty$. 对相变, $\xi(K^*) = \infty$.

现在我们看工的关于 m 性质. 在 $K^*$ 附近

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

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

$$\delta K' = R_\ell(K^* + \delta K) - K^*$$

若 $\delta K$ 和 $\delta K'$ 都是小的, 则

$$\delta K' = \left.\frac{dR_\ell}{dK'}\right|_{K=K^*} \delta K \equiv A_\ell^* \delta K.$$

$A_\ell^*$ 是由 $R_\ell^*$ 线性化得到一个矩阵, 设 $\lambda_i$ 是本征值, $\phi_i$ 是本征矢. 是一个完备基, 则

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

$$\delta K' = \sum_i u_i A_\ell^* \phi_i = \sum_i u_i \lambda_i \phi_i = \sum_i u_i' \phi_i.$$

$\therefore$ 在一个到 m 重整中,

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

(1) 若 $\lambda_i>1$, $u_i\uparrow$ as $n$, 变化越来越重要, $u_i$ 称为 "relevant variable". 带 $\delta K'$ 越来越大, 把手远离 $K^*$. 这种方不稳定 fixed point. (96)

(2). 若 $\lambda_i<1$, $u_i$ 是 irrelevant variable. 带 $\delta K'$ 越来越小, 手远离 $K^*$, 稳定不动点.

(3). $\lambda_i=1$, marginal variable. 可能 logarithmic. ⇒ 这是 RG 相比于 simple power law 一个优点.

physical fixed point.

* Real space RG 用以 $d>2$ 有用的. $\varepsilon=4-d$ 展开. 这些概念很有用.

* Large-n 展开: $\sigma_i \to \sigma_{in}$, $n\to\infty$.

## §7.6 数值重整化群和 DMRG 简介 (71)

### §7.6.1 动量空间...

在讨论 NRG 和 DMRG 之前, 我们先 remark 动量空间重整化群.

重整化这个概念是起源于量子场论, 量子场论 集中的属性仅量子场论的特征 积分中 动量空间积分有 "紫外发散" ($p\to\infty$). 这些发散 相应的奇点需要分离出来, 这就是场论的 "正规化". 有引入低能场将其去掉, 即 "重整化". 重整化在时间动力学中取得了非凡的成功. 在此之后, 一般认为一个可以描述转化临界的场论都是可重整化的. 基本粒子的标准模型 "$SU(3)\times SU(2)\times U(1)$" 把先理论就是一个可重整的理论. 而现在四种基本相互作用中, 没有引力的话, 也有引力的理论是引力理论: 广义相对论是不可重整的. 但和场论有为什么是合理的, 这涉及到 Wilson RG 理论之后才认识清楚.

* 只有在能标相空中的正常的重整化是基于 "$\delta\Omega$"

动力空间的 "scaling" 不变性. 即是 $\xi$ 发散 长度为 $\xi=0$ 的不动点. ($p\to\infty$, 紫外不变点) (97)

凝聚态理论也可以用动力空间重正化, 但不动点仍在 "无穷", 即 $\Lambda$ 中. ~~$p\to\infty$, $\Lambda/b$, $\Lambda>1$.~~

具体做法是在 $k$ 空间引进一个 cut off $\Lambda$, 把 $|k|>\Lambda$ 的部分积掉, 而留下 $|k|\le\Lambda$ 部分. 这相当于在实空间中的粗粒化过程: 把短程的 ($|k|$ 大的) 部分求和掉, 把长程的部分留下 ($|k|$ 小的部分). rescaling $\Lambda\to\Lambda/b$, $b>1$, 记录 实空间中的 rescaling $N'=\ell^{-d}N$ ($\ell>1$). 动力空间的重整化群通常把动力学信息 把物理模型 映射到一个 effective 动力场论. 用路径积分的语言来做, 通常称为 泛函重整化群方法. ~~最近, 这是一种处理强关~~ 在量子相变研究强关联电子体系, 例如高 $T_c$ 超导. 这也是数值重整化群的一种.

* Real space 一样, 也可以求 critical expts. 也可定义 relevant, irr. 和 marginal.

### §7.6.2 Wilson's NRG. (17)

RG 的基本思想就是保留我们想研究的 fixed point 附近的物理状态而把其它的高能态的大的物理状态 "积掉", "求和掉". 就凝聚态物理而言, 我们只关心的物理状态就是基态和 low-lying excitations. Wilson NRG 的基本思想也是如此:

1. 把一个 lattice 系统中的 $L$ 个 sites 子系统拿出来, 做精确对角化. ($H_L$)
2. 精确对角化 $H_L$ 后, 取出 $m$ 个 lowest eigenvalue $E_i$ 和 eigenstates $\psi_i$. ($i=1,\dots,m$).

~~3. 把 $H_L$ 作 transformation: $O_L^\dagger H_L O_L$, $O_L$ 是~~

3. 定义 $O_L=(\psi_1,\dots,\psi_m)$,

$$\bar{H}_L = O_L^\dagger H_L O_L = \begin{pmatrix}\psi_1^\dagger\\ \vdots\\ \psi_m^\dagger\end{pmatrix}(E_1\psi_1,\dots,E_m\psi_m) = \begin{pmatrix}E_1 & & \\ & \ddots & \\ & & E_m\end{pmatrix}$$

$$\bar{A}_L = O_L^\dagger A_L O_L = \cancel{\left(\psi_i^\dagger A_L \psi_j\right)}$$

$$= \begin{pmatrix}\psi_1^\dagger A_L\psi_1 & \cdots & \psi_1^\dagger A_L\psi_m\\ \vdots & & \vdots\\ \psi_m^\dagger A_L\psi_1 & \cdots & \psi_m^\dagger A_L\psi_m\end{pmatrix} = (\bar{A}_{ij})_{m\times m} \Rightarrow$$

$m\times m$ matrix

4. 加一个site，$\bar{H}_L \to H_{L+1}$. 这时需要重构L个sites以外的site的相互作用.

5. 用$H_{L+1}$代替$H_L$，重复之.

$H_{L+1}$的态空间维数从$m \to sm$. s是~~[illegible]~~的上方那个site的态空间维数. §7.6.3 DMRG的简写

Wilson的NRG的设计是 $\psi_i$, $i=1,\dots,m$ 是L sites系统的本征态展开，这外加的一个site的新系统定义新基. 例如，用周期边界条件或固定边界条件. 如上面一个右系统的系统定义和左系统定义是一样. 如何选择$m$个系统定义？这加一个site后规模太大了. White的设计是加一些sites进去，在扩大的系统中(superblocks)~~[illegible]~~做对角化，再投影到设计大的系统中. 这样，边界条件在扩大的site上，对设计大的system blocks的系统影响不大. 这种做法对之相互作用系统非常有效，原因是~~[illegible]~~投影到~~[illegible]~~设计大的系统的$m$个本征态中$w^\alpha$最大的$m$个态. 用$|u^\alpha\rangle$, $\alpha=1,\dots,m$ 构造 $O=(|u^1\rangle,\dots,|u^m\rangle)$. 把 $H_{sys} \to \bar{H}_{sys} = O^\dagger H_{sys} O$.

$H_{cir} \to \bar{H}_{cir} = O^\dagger \bar{H}_{cir} O$. (力学量也作类似变换).

三. 以新的$\bar{H}$代替旧的H，在system和circumstance块中加一个格点. 形成新的超级系统块和环境超级块. 作循环. 重复步骤.

例：spin ½ Heisenberg model

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

保留$m=5$，考虑$S^z_{tot}=0$子空间.

(1) $L=4$

$B_L, S_L \mid S_R \mid B_R$

生成新的$|i\rangle$, $|j\rangle$的表示.

$H_{B_{L=1}} = H_{S_L} = H_{S_R} = H_{B_{R=1}} = 0$

$S^z_{B_L=1} = S^z_{S_L} = S^z_{S_R} = S^z_{B_R=1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$

$S^+_{B_L=1} = S^+_{S_L} = S^+_{S_R} = S^+_{B_R=1} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$

$S^-_{B_L=1} = S^-_{S_L} = S^-_{S_R} = S^-_{B_R=1} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$.

DMRG的计算过程如下，首先设定一个低能保留态的数目$m$. 一般为基态.

一. 首先构造一个基态数目起步$m$的超块. 但小型的可以用精确对角化方法.

二. 精确对角化超块. 取出最低本征态(一般为基态).

三. 这些态用system超块$|i\rangle$和环境超块$|j\rangle$基矢$m$展开是 $|\psi\rangle = \sum_{ij} \psi_{ij} |i\rangle|j\rangle$. 投影到system超块的reduced ~~dens~~密度矩阵是

$$\rho_{i'i} = \sum_{\text{环境}} |\psi\rangle\langle\psi|$$

$$= \sum_j \psi^*_{ij} \psi_{i'j}.$$

$$\mathrm{Tr}\,\rho = \sum_i \rho_{ii} = 1.$$

对角化$\rho$，有本征值$w_\alpha \geq 0$, $\sum_\alpha w_\alpha = 1$, 本征态$|u^\alpha\rangle$.

四. 如果$\alpha=1,\dots,s$; $s<m$. 则保留所有$|u^\alpha\rangle$. 如果$s>m$，则保留~~[illegible]~~

4个格点 $S_{tot}=0$ 的空间是6维的，基

$$\begin{pmatrix} |\tfrac12,\tfrac12,-\tfrac12,-\tfrac12\rangle \\ |\tfrac12,-\tfrac12,\tfrac12,-\tfrac12\rangle \\ |\tfrac12,-\tfrac12,-\tfrac12,\tfrac12\rangle \\ |-\tfrac12,\tfrac12,\tfrac12,-\tfrac12\rangle \\ |-\tfrac12,\tfrac12,-\tfrac12,\tfrac12\rangle \\ |-\tfrac12,-\tfrac12,\tfrac12,\tfrac12\rangle \end{pmatrix}.$$

$H=\vec S_{R_1}\cdot\vec S_{L_1}+\vec S_{L_1}\cdot\vec S_{R_2}+\vec S_{R_2}\cdot\vec S_{R_1}$.

在这6个子空间下：

$$H=\begin{pmatrix} \tfrac14 & \tfrac12 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \tfrac12 & -\tfrac14 & \tfrac12 & \tfrac12 & 0 & 0 \\ 0 & \tfrac12 & -\tfrac14 & 0 & \tfrac12 & 0 \\ 0 & \tfrac12 & 0 & -\tfrac14 & \tfrac12 & 0 \\ 0 & 0 & \tfrac12 & \tfrac12 & -\tfrac14 & \tfrac12 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \tfrac12 & \tfrac12 \end{pmatrix}$$

求出 $\psi=(0.149429,-0.557678,0.408248,0.408248,-0.557678,0.149429)^T$
$=(\psi_i)=(\psi_i)^\dagger$

$|\psi\rangle=\psi_{\frac12\frac12-\frac12-\frac12}|\tfrac12,\tfrac12,-\tfrac12,-\tfrac12\rangle+\cdots$

$=\psi_{\frac12\frac12-\frac12-\frac12}|\tfrac12,\tfrac12,-\tfrac12,-\tfrac12\rangle+\cdots$

$$\rho(\sigma_1,\sigma_2,\sigma_1',\sigma_2')=\sum_{j_1j_2}\psi^*_{\sigma_1\sigma_2j_1j_2}\psi_{\sigma_1'\sigma_2'j_1j_2}$$

$S(\sigma_1,\sigma_2)=\{(\tfrac12,\tfrac12),(\tfrac12,-\tfrac12),(-\tfrac12,\tfrac12),(-\tfrac12,-\tfrac12)\}$ 得 4×4 RDM

$$\rho=\begin{pmatrix} -0.022329 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -0.477671 & 0.455342 & 0 \\ 0 & 0.455342 & -0.477671 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -0.022329 \end{pmatrix}$$

对角化 $\rho$：$w=(0.022329,0.933013,0.022329,0.022329)$

$\Rightarrow u^1=\begin{pmatrix}1\\0\\0\\0\end{pmatrix},\ u^2=\begin{pmatrix}0\\\frac{\sqrt2}{2}\\-\frac{\sqrt2}{2}\\0\end{pmatrix},\ u^3=\begin{pmatrix}0\\\frac{\sqrt2}{2}\\\frac{\sqrt2}{2}\\0\end{pmatrix},\ u^4=\begin{pmatrix}0\\0\\0\\1\end{pmatrix}$.

$S=4<5$ 全部保留.

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

~~把 system 超块作为新的子系统块，$B_{L=2}$，子空间是子正交变换：$|B_L\rangle$~~ 取新的子系统块 $B_{L=2}$，与原来的 system 超块是一个正交变换：$|B_{L=2}\rangle=O(|B_{L=1}\rangle\otimes|S_L\rangle)$.

特：与新的是相应.

$H_{B_{L=2}}=O(H_{B_{L=1}}+\vec S_{B_{L=1}}\cdot\vec S_L)O^\dagger$

$S^z_{B_{L=2}}=O(I\otimes S^z_L)O^\dagger$, $S^+_{B_{L=2}}=O(I\otimes S^+_L)O^\dagger$.

这样子则以下所有的全部信息：和二个新的系统有关的环境块，所以新的 $S_{L=2}$ 和 $S_{R=2}$. 总链长变成了6：即新的子系统块 $B_{L=2}$ 为 dim=4, System superblock dim=4×2=8, 整个超块在 $S_{tot}=0$ 下为 dim=20. 写出 20×20 的 H.

对角化，取最低的8个，求出 $\psi$，则可以 $S_{L=2}$ 的 8×8 密度矩阵. $8>5$. ∴ 取其中最大的5个 $w^\alpha$. 以5个 8 vectors. $(u^1,\dots,u^5)=O$ 是一个 5×8 的矩阵. 再由 $|B_{L=3}\rangle=O(|B_{L=2}\rangle\otimes|S_L\rangle)$. 求出 $H_{B_{L=3}}$ $S^z_{B_{L=3}}$, $S^+_{B_{L=3}}=O(I\otimes S^+_L)O^\dagger$

## §7.7. K-T相变简介

(104)

2016年的诺贝尔奖授予了三位研究拓扑物质的学者. K-T相变是通常的相变，即有序参量的变化，但是不同于对称性破缺的引起的相变，而是由系统的拓扑缺陷的引起的相变. 这个我们现在研究的拓扑物质，拓扑相变之间一回事. 真正的拓扑相变 Thouless 获奖的第一篇：IQHE 中的拓扑量子数 Hulane 相变是一个整数的拓扑数，称为拓扑保护相变. 在本课程中，由于拓扑相变牵涉到量子场论的内容，我们只对 K-T 相变作一简介.

K-T 相变是从研究2维 X-Y 模型入手的. 设一个二维方格点，每一个格点上有一个 spin. 也只有 X, Y

设：$\vec S=(S_x,S_y)$.

$$H=-J\sum_{\langle ij\rangle}\vec S_i\cdot\vec S_j$$

$$=-J S^2\sum_{\langle ij\rangle}\cos(\theta_i-\theta_j)=-J\sum_{\langle ij\rangle}\cos(\theta_i-\theta_j)$$

根据 Wegan-Mermine 定理，不存在有限温度的相变. 但我们作这个模型的动机和依据是

发现物理性质很不一样，应该属于不同的相. ~~相~~. 必须展开：

~~$Z=\mathrm{Tr}e^{-\beta H}=\int_0^{2\pi}\prod_i\frac{d\theta_i}{2\pi}\,e^{-}$~~

$Z=\mathrm{Tr}e^{-\beta H}=$ ~~$\int e^{-\beta H(\theta_i)}$~~

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

$$\underset{(\beta J\ll1)}{=}\int_0^{2\pi}\prod_i\frac{d\theta_i}{2\pi}\prod_{\langle ij\rangle}\left(1+\beta J\cos(\theta_i-\theta_j)+O(\beta J)^2\right)$$

spin-spin correlation function

$$\langle\vec S_0\cdot\vec S_r\rangle=\int_0^{2\pi}\prod_i\frac{d\theta_i}{2\pi}\prod_{\langle ij\rangle}\left(1+\beta J\cos(\theta_i-\theta_j)\right)\cos(\theta_0-\theta_r)$$

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

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

$\xi$ 是 correlation length.

另一方面，在低温极限，$(\theta_i-\theta_j)$ 是小的. $(-J\vec S_i\cdot\vec S_j$, $\vec S_i\parallel\vec S_j)$ ∴ $\cos(\theta_i-\theta_j)=1-\frac12(\theta_i-\theta_j)^2+\cdots$

(I)

∴ ~~$H = E_0 - \frac{J}{2}$~~

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

在连续极限

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

$\beta E_0 = 2\beta J L^2/a^2$, $L$是square lattice的线度, $a$是lattice spacing

这时, $\langle \cos(\theta_i - \theta_j)\rangle \sim \left|\frac{\vec r_i - \vec r_j}{a}\right|^{-\frac{1}{2\pi\beta J}}$.

与exponential decay不同, 这是一个代数decay, 称为代数长程序.

∴ 存在一个相变点.

这个相变有没有对拓扑激发的贡献? 首先, 我们注意到一点, $H$看起来像个"表面"上无穷多限色的. 但有个重要差别即 $\theta + 2\pi$ ~~是$\theta$的等价~~ $\theta$, 是个周期性的. 我们不能用通常的~~rescaling~~方法去rescale $\theta$.

也就是说, 这个相变可能与这个周期性有关.

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

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

~~$\oint \nabla\theta\cdot d\vec l =$~~ $\theta = \operatorname{arctg}\left(\frac{y}{x}\right)$.

$\oint \nabla\theta\cdot d\vec l = 2\pi$. ~~②一般地~~ $\oint \nabla\theta\cdot d\vec l = \oint d\theta = 2\pi n$.

$\theta$是一个vortex:

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

∴ 单个vortex的能量 $\frac{J}{2}\int d^2r\,(\nabla\theta)^2 - E_0$

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

这是log发散的.

∴ 在zero-temperature, 这种vortex并不能单独存在. 但可以有一对~~拓扑~~拓扑charge相反的vortices使能量有限: ~~由于相反的~~ ~~使能量有限, 在远处, 相消~~

~~$\vec r - \vec r_1 = -(\vec r - \vec r_2)$~~.

在远离处, $\theta_1 - \theta_2 \approx 0$.

∴ +1-vortex和-1-vortex相互抵消.

角对能量的贡献

~~$\int_{r_1}^{r_2} r\,dr\,d\theta\,(\nabla\theta)^2 \sim J\pi$~~

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

~~$+ \int_{R+a}^{a} r\,dr\,d\theta\,(\nabla\theta)^2 = 2J\pi\ln\frac{R}{a}$.~~

~~$R$是一个vortices之间的距离.~~

~~是有限的.~~

(II)

$E_{2\,\text{vortex}} = \int d^2r\,(\nabla\theta_1)^2 + \int d^2r\,(\nabla\theta_2)^2$

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

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

~~$\approx$~~ 有限的. ~~$\approx R$~~ 这给出一个吸引力

这很象二维静电学, ∴ XY model dual to 2维带电库仑气体. charge ⇔ vorticity.

$\boxed{F = -\frac{\partial E}{\partial R} \sim -\frac{1}{R}}$

K-T相变的critical $T_c$:

一个vortex占的面积是$a^2$的量级.

在$L^2$的面积中, 可以有$(L/a)^2$个可能的vortex位置.

∴ 在有限温度, 一个vortex的自由能是 $(S = \ln(\frac{L}{a})^2)$

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

$= \left(J\pi - \frac{2}{\beta}\right)\ln\frac{L}{a}$.

∴ 当 $J\pi - \frac{2}{\beta} < 0$ 时, 单个vortex可以挣脱出来. 发生相变. $T_c = J\pi/2k_B$.

~~第十章 习题~~

(111)

KT相变一特点：

① 从低温→临界点，超流密度，即序参量有跳变。

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

⇒ 此时各阶纵向关联函数

③ ⇒ 无穷阶相变。① ⇒ 一级相变。

KT相变一实验证据：

D.J. Bishop and J.D. Reppy.
PRL 40, 1727 (1978)

超流密度 $\rho_s(T_{KT})$ 一跳变。

# 第八章 非平衡统计物理

## §8.1 引言

非平衡统计物理，在我们一课程中，只讲授偏离平衡态不远的近平衡态。在这里耗散和涨落是一对孪生兄弟。耗散包括弛豫和输运二种现象。

* 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。以扰动中获取的能量或物质会被耗散掉。

* 输运过程：通过控制外界条件，例如温差、浓度差、电位差（称为广义力或potential），使系统维持在近平衡态，则系统内会产生持续不断的，由外力所驱动的"流"（热流、粒子流、电流）。这反映能量、质量和电荷的转移，称为输运过程。这类过程消耗能量或物质，所以也是耗散过程。

* 涨落过程：涨落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，要观察物理量围绕热平衡态（或最可几态）平均值的涨落。(ii) 随机外力作用于宏观"小物体"导致导致的"小物体""位置"的涨落。例如布朗运动，电路中的热噪声，等。

涨落与耗散是一对孪生兄弟，相伴相随的一个硬币的二面。

(一) 二种弛豫过程：(i) 平衡态下涨落引起一个偏离会回归到平衡态 (ii) 系统受外力扰动，驱动到非平衡态，撤掉外力，会回到平衡态。这二种弛豫在本质上是一样的。

(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：当有一个热力学过程伴有耗散，转化成热量，则存在一个与热涨落有关的逆过程。例如

* 气体的耗散动能 ⟷ 布朗运动（和热能转化成动能）

* 电阻和Johnson noise（电路中的热噪声）：电阻把电能转化成热 ⟷ 电路中的热噪声转化成电流。（Nyquist定理）

* 声吸收和辐射：系统吸收声能变热 ⟷ 热辐射转化成电磁波。

非平衡统计物理的研究方法：

* 最早发展的方法是Boltzmann方程：单粒子分布函数的动力学方程，即 $f(\vec{r},\vec{v},t)$ 受外力和分子间碰撞后随时间的变化。用于研究耗散、弛豫和理解热力学第二定理（H定理）。

* 在近平衡态，Kubo的线性响应理论为研究输运过程提供了更好的框架。若Boltzmann方程与经典力学中的牛顿第二定律相似，线性响应理论则与经典统计中的密度矩阵的方程相似。（因子刘维方程）因而，后者更容易用于量子问题。由刘维方程出发，加上因果律给定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。刘维方程是密度矩阵的海森堡方程。是时间反演不变的微观运动方程，没有耗散。耗散的来源在于，对宏观体系只有刘维方程的一部分信息是趋于平衡的。

这就设定了一个特殊的时间方向，破坏了时间反演不变性，造成了耗散。

* 研究非平衡统计更有效的、全面的方法是用涨落耗散定理的理论，耗散的存在与相关的导致的闭路 Green's function 的奇点在"平面的下半平面以上的。

* 研究随机涨落的问题则与系综的具体动力学细节无关。从数学上看，随机涨落一般是一种简单的随机过程，马尔可夫过程：分布函数随时间的演化与 t 时刻的分布和之前只与最近邻的前一时刻的体系状态有关。分布函数随时间演化的方程称为主方程（Master 方程中如果随机变量可以连续取值，则称为 Fokker–Planck 方程）

* 如果在随涨落的问题中直接研究随机运动的特征量，则可研究含随机力的牛顿方程：朗之万方程。

* 从量子观点看，Master 方程研究在 Schrödinger 表象进行，朗之万方程研究在 Heisenberg 表象进行。

* 远离平衡的非平衡态理论，称为非线性非平衡统计物理，研究还不很成熟，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。我们在这里要学的主要内容：

(1) Boltzmann eqs.；H 定理，输运系数的计算

(2) 线性响应理论，涨落耗散 FDT.

(3) 随机理论：布朗运动，Master 方程，Langivon eq.；随机涨落-耗散定理

参考书：林宗涵；苏汝铿；配明宽；
霍裕平和范洪仁.

## §8.2 Boltzmann 积分微分方程

非平衡统计要研究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 $\vec{r}$ 和时间 $t$ 无关。例如，理想气体（麦克斯韦）

$$f_0 = \frac{1}{e^{\beta E}\pm 1}$$

但在非平衡态，$f = f(\vec{r},\vec{v},t)$.

Boltzmann 方程就是研究稀薄气体的 $f$.

(i) 稀薄：$\lambda_T \ll \delta r$，$\lambda_T = \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}}$ — 热波长

则粒子之间可忽略。$\delta r$ 称为间的平均距离。

这对标准状态下的气体（0°C，1 atm）下的气体来说。例如氧气 $n = 2.7\times10^{19}\,cm^{-3}$，

$$\delta r \sim n^{-1/3} \sim 3.3\times10^{-7}\,cm$$

$$m \simeq 6.7\times10^{-23}\,g$$

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \sim 0.17\times10^{-8}\,cm$$

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

除了氦在 0K 附近一氦之外，一般的气体（密度不太大）都是稀薄的。

(ii) 稀薄和短程力：$\delta r \gg d$（相互作用力的作用），这样，气体分子大部分时间内自由运动，发生碰撞的时间很短，范围小。这样，可以把"分子运动"和"碰撞"分开考虑。（即"运动"时无"碰撞"，"碰撞"时无"运动"。）仍以氧气为例，$\delta r \sim 3.3\times10^{-7}\,cm$；而相互作用的范德瓦尔斯力，$d \sim 10^{-8}\,cm$。用分子平均自由程估计，

$$\lambda \sim \frac{1}{n\pi d^2} \sim 0.12\times10^{-3}\,cm,\quad \lambda/d \sim 10^4.$$

(iii) 稀薄和短程力也使得碰撞可忽略。

为了导出 Boltzmann 方程，还需作进一步简化：

(i). 忽略分子体积，采用刚球模型代替范德瓦尔斯力。

(ii). 引入分子混沌性假设：两分子在碰撞过程中速度分布是相互独立的。

下面我们来导出 $f(\vec{r},\vec{v},t)$ 随时间变化的方程：

$f(\vec{r},\vec{v},t)d\vec{r}d\vec{v}$ 是 t 时刻在相空间点 $(\vec{r},\vec{v})$ 附近体积 $d\vec{r}d\vec{v}$ 内的平均分子数。

$t \to t+dt$，粒子由 $d$ 变化为

$$[f(\vec r,\vec v,t+dt)-f(\vec r,\vec v,t)]\,d^3\vec r\,d^3\vec v=\frac{\partial f}{\partial t}\,d^3\vec r\,d^3\vec v$$

先把粒子"运动"和"碰撞"部分分开.

$$\frac{\partial f}{\partial t}=\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_d+\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c$$

$d$ = drift，外力作用之下漂移.

$c$ = collision.

§8.2.1 漂移项的计算

$$df=[f(\vec r+\dot{\vec r}dt,\vec v+d\vec v,t+dt)-f(\vec r,\vec v,t)]dt=0.$$

在"运动"中分布函数随时间变.

$$\therefore\ \frac{df}{dt}=\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_d+\sum_i\left(\dot x_i\frac{\partial f}{\partial x_i}+\dot v_i\frac{\partial f}{\partial v_i}\right)=0$$

$$\Rightarrow\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_d=-\dot{\vec r}\cdot\frac{\partial f}{\partial \vec r}-\dot{\vec v}\cdot\frac{\partial f}{\partial \vec v}$$

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

$\dot{\vec v}=\vec a=\vec F$（单位质量的外力）

$$\therefore\ \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_d dt\,d^3\vec r\,d^3\vec v=-\left(\vec v\cdot\frac{\partial f}{\partial \vec r}+\vec F\cdot\frac{\partial f}{\partial \vec v}\right)dt\,d^3\vec r\,d^3\vec v$$

讲解求 $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll.}$

玻尔兹曼方程的证明比较繁复，我会把证明过程一讲义发给大家（或见教科书）. (120')

现在，我们研究

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll.}=\int(f_v'f_w'-f_vf_w)\Lambda\,d^3\vec w\,d\Omega$$

碰撞：

$$\Lambda=4r^2|\vec v-\vec w|\cos\theta$$

$f_v=f(\vec r,\vec v,t)$

$f_w=f(\vec r,\vec w,t)$

$f_v'=f(\vec r,\vec v',t)$，$f_w'=f(\vec r,\vec w',t)$

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

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

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

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

§8.2.3 碰撞项的计算. (1)

碰撞项的计算需要考虑多粒子.

则有：能量，动量守恒

$$m_1\vec v_1+m_2\vec v_2=m_1\vec v_1'+m_2\vec v_2'$$

$$\frac12 m_1\vec v_1^2+\frac12 m_2\vec v_2^2=\frac12 m_1\vec v_1'^2+\frac12 m_2\vec v_2'^2$$

四个方程，6个未知量，还有2个任意量. 我们给

代表碰撞方向

(121) 碰

$\vec v_1'-\vec v_1=\lambda_1\vec n$

$\vec v_2'-\vec v_2=\lambda_2\vec n$

$\vec n=(\theta,\varphi)$ 代表球面的方向.

（∵ 在与之垂直的方向，$v_{1\perp}'=v_{1\perp}$，表示碰撞不变. "1" 没有受力.）（~~找 $\vec n$：找单位方向，在这个方向上，$\vec v_1'\cdot\vec e=\vec v_1'\cdot\vec e$ 对所有 $\vec n\perp\vec e$~~）（即 $m_1$ 受到 $m_2$ 冲量的方向，与 $m_1\vec v_1'-m_1\vec v_1\propto\vec F$）.

~~对 n 的方向~~ 对一个给定的 $\vec n$，上面有8个方程.（6个方程，除去 $v_{1\perp}=v_{1\perp}'$，有8个未知量）

与能量、动量守恒的4个方程合在一起，8个方程，有8个未知量（$\vec v_1',\vec v_2',\lambda_1,\lambda_2$）. 可解.

$$\vec v_1'=\vec v_1+\frac{2m_2}{m_1+m_2}[(\vec v_2-\vec v_1)\cdot\vec n]\vec n$$

$$\vec v_2'=\vec v_2-\frac{2m_1}{m_1+m_2}[(\vec v_2-\vec v_1)\cdot\vec n]\vec n$$

两式相减

$$\vec v_2'-\vec v_1'=\vec v_2-\vec v_1-2[(\vec v_2-\vec v_1)\cdot\vec n]\vec n$$

$$\Rightarrow(\vec v_2'-\vec v_1')^2=(\vec v_2-\vec v_1)^2.$$

$$(v_{12}'^2=v_{12}^2)$$

反过来，在碰 $(\vec{v}_1', \vec{v}_2') \to (\vec{v}_1, \vec{v}_2)$ 这样的碰撞，~~$\vec{v}_1' = \vec{v}_1 \to \vec{v}_1 = \vec{v}_1'$~~

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

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

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

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

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

由于 $(\vec{v}_2'-\vec{v}_1')\cdot\vec{n} = -(\vec{v}_2-\vec{v}_1)\cdot\vec{n} = (\vec{v}_1-\vec{v}_2)\cdot\vec{n}$

与正碰碰撞公式一样.

现在来计算 $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c$. 记 $f_1 = f(\vec{r}, \vec{v}_1, t)$, $f_1'(\vec{r}, \vec{v}_1', t)$. 记 $\Delta f_1^{(\pm)}$ 为在 $dt$ 时间内在空间体元 $d^3\vec{r}$ 中右碰进(出) $d^3\vec{v}_1$ 的分子数，则总变化为

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c dt\, d^3\vec{r}\, d^3\vec{v}_1 = \Delta f_1^{(+)} - \Delta f_1^{(-)}.$$

~~$\vec{v}_2$ 分子碰在 $\vec{v}_1+d\vec{v}_1$ 中心在 $d_1+d_2$ 范围内~~

面积 $r_{12}^2 d\Omega$

两个分子碰撞时，若以 $\vec{v}_1$ 为中心 $d^3\vec{v}_2$ 体元内 $m_2$ 分子与 $m_1$ 分子碰撞在后，碰撞方向在以 $\vec{v}_1$ 为法向的 $r_{12}^2 d\Omega$ 为底，以 $v_{12}\cos\theta\, dt$ 为高的柱体内，这柱体的体积为 $r_{12}^2 d\Omega\, v_{12}\cos\theta\, dt$，其中包含处于 $d^3\vec{v}_2$ 内的分子数为

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

再乘以 $m_1$ 分子的数目

$$(f_1 d^3\vec{r}\, d^3\vec{v}_1)(f_2 d^3\vec{v}_2)\, r_{12}^2 d\Omega\, v_{12}\cos\theta\, dt$$

$=$ $dt$ 时间内，处于 $d^3\vec{r}\, d^3\vec{v}_1$ 内 $m_1$ 分子受到 $d^3\vec{v}_2$ 内 $m_2$ 分子在碰撞方向处于 $d\Omega$ 内的碰撞数. $(\equiv \delta f_1^{(-)})$

$$\delta f_1^{(-)} = f_1 f_2\, d^3\vec{v}_1\, d^3\vec{v}_2\, \Lambda_{12}\, d\Omega\, dt\, d^3\vec{r}$$

$$\Lambda_{12} = r_{12}^2 v_{12}\cos\theta.$$

($f_1$ 与 $f_2$ 是相互独立. 分子混沌性假设)

$\delta f_1^{(-)}$ 使 $d^3\vec{v}_1$ 内 $m_1$ 分子数减少：$(\vec{v}_1, \vec{v}_2) \to (\vec{v}_1', \vec{v}_2')$.

对立体角积分，再对 $d^3\vec{v}_2$ 积分，即是碰出 $d^3\vec{v}_1$ 的分子数.

$$\Delta f_1^{(-)} = \left[\int f_1 f_2 \Lambda_{12}\, d\Omega\, d^3\vec{v}_2\right] dt\, d^3\vec{r}\, d^3\vec{v}_1.$$

同样，$(\vec{v}_1', \vec{v}_2', -\vec{n}) \to (\vec{v}_1, \vec{v}_2)$ 给出

$$\Delta f_1^{(+)} = \left[\int f_1' f_2' \Lambda_{12}'\, d\Omega'\, d^3\vec{v}_2'\right] d^3\vec{v}_1'\, dt\, d^3\vec{r}$$

$\Lambda_{12}'$ 与 $\Lambda_{12}$，$d\Omega'$ 与 $d\Omega$ 是一样的. 只是积分变量不同而已.

$$d^3\vec{v}_1'\, d^3\vec{v}_2' = |J|\, d^3\vec{v}_1\, d^3\vec{v}_2. \quad \cancel{(\vec{v}_2'-\vec{v}_1')}$$

$(\vec{v}_1, \vec{v}_2) \to (\vec{v}_1', \vec{v}_2')$ 是一个正交变换. $|J| = 1$.

$$\therefore \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c dt\, d^3\vec{r}\, d^3\vec{v}_1 = \Delta f_1^{(+)} - \Delta f_1^{(-)}$$

$$= \left[\int (f_1' f_2' - f_1 f_2)\, d^3\vec{v}_2\, \Lambda_{12}\, d\Omega\right] dt\, d^3\vec{r}\, d^3\vec{v}_1.$$

$\therefore$ Boltzmann 方程是

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

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{g}\cdot\frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = \int (f_v' f_w' - f_v f_w)\, \Lambda\, d^3\vec{w}\, d\Omega.$$

$$f_v^{(\prime)} = f(\vec{r}, \vec{v}^{(\prime)}, t), \quad f_w^{(\prime)} = f(\vec{r}, \vec{w}^{(\prime)}, t).$$

## §8.3 H定理，H函数和熵

在很多场合，我们可以看到熵的表达式

$$S = -\sum_i p_i \ln p_i$$

例如信息论中的 Shannon 熵. 其实，这样的熵的表达式起源于 Boltzmann. H 函数：

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

例如，对于平衡态的分子气体，$n = \frac{N}{V}$ 是常数，平衡态的分布函数是 Maxwell 分布

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

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

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

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

而单位分子的理想气体熵：

$$S = Nk_B\left[\ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}\ln T + \frac{5}{2} + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi mk}{\pi h^2}\right)\right]$$

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

除去常数项，$S \propto -H$，比例常数是 $k_B$

利用 Boltzmann 方程，可以证明

$\frac{dH}{dt} \le 0$，称为 H 定理。（而且等式在平衡态成立。）这就是热力学不可逆律的统计力学"证明"。是 Boltzmann 对统计力学的最大贡献。

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

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

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

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

$$-\int (1+\ln f) \left( f f_1 - f' f_1' \right) d^3\vec{v}\, d^3\vec{v}_1\, d\Omega\, d^3\vec{r}$$

第一项：$\frac{\partial}{\partial \vec{r}} \cdot (\vec{v} \ln f) = \vec{v} \cdot (1+\ln f) \frac{\partial f}{\partial \vec{r}}$

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

第二项：$\frac{\partial}{\partial \vec{v}} \cdot \vec{F} = 0$.（一般的外力）

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

但 $\vec{v}$ 趋于 $v \to \infty$，而 $f(v)\big|_{v\to\infty} = 0$.

因为 $n = \int f\, d^3\vec{v} = \text{finite}$.

$\therefore$ dynamic 部分对 $\frac{dH}{dt}$ 的贡献为 0

$$\therefore \frac{dH}{dt} = -\int (1+\ln f_2)(f_1 f_1 - f_1' f_1')\, d^3\vec{v}_1\, d^3\vec{v}_2 \wedge d\Omega\, d^3\vec{r}$$

$1 \leftrightarrow 2$，都是积分变量，$\therefore$

$$\frac{dH}{dt} = -\int (1+\ln f_1)(f_1 f_2 - f_1' f_2')\, d^3\vec{v}_1\, d^3\vec{v}_2 \wedge d\Omega\, d^3\vec{r}$$

相加的 1/2：

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{2} \int (2+\ln f_1 f_2)(f_1 f_2 - f_1' f_2')\, d(\cdots)$$

$v_1' \leftrightarrow v_1$，又 $d(\cdots)' = d(\cdots)$

$$\Rightarrow \frac{dH}{dt} = -\frac{1}{2} \int (2+\ln(f_1' f_2'))(f_1' f_2' - f_1 f_2)\, d(\cdots)$$

相加的 1/2：

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{4} \int \underbrace{\left[\ln(f_1 f_2) - \ln(f_1' f_2')\right]}_{\ge 0} (f_1 f_2 - f_1' f_2')\, d(\cdots)$$

"=" 在 $f_1 f_2 = f_1' f_2'$ 时成立.

$\therefore \frac{dH}{dt} \le 0 \Rightarrow \frac{dS}{dt} \ge 0$.

$\boxed{\text{平衡态的充要条件}}$

$f_1 f_2 = f_1' f_2'$ 称为细致平衡条件.

* 熵流和熵产生率（略，自学）

## §8.4.4 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 方程可以推广到非定常，即 $\lambda_T \gtrsim \bar{v}\tau$. 这时，$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c$ 需要修改.（参 (10.4.10)）

其次，不仅是经典和量子情形，$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c$ 是 Boltzmann eq. 中最棘手的. 一般的并没有引入弛豫时间近似，即没有化成

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c \simeq -\frac{f - f^{(0)}}{\tau}$$

$f$ 为非平衡分布函数，$f^{(0)}$ 为（局域）平衡分布函数，$\tau$ 为弛豫时间.

设 $f$ 与 $\vec{r}$ 无关，即 $f^{(0)}$ 是空间平衡态. 这时仍考虑一维空间：设外力为 0，$\therefore$

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau} \quad \because f \text{ 与 } \vec{r} \text{ 无关}, \therefore$$

$$\frac{d(f - f^{(0)})}{d(f - f^{(0)})} = \frac{-dt}{\tau}$$

$$f(\vec{v}, t) - f^{(0)}(\vec{v}) = \left[ f(\vec{v}, 0) - f^{(0)}(\vec{v}) \right] e^{-t/\tau}$$

$\tau$ 是弛豫时间.

输运问题中最重要的问题之一是电导率的计算. 用弛豫时间 $\tau$ 来，可以研究金属自由电子的输运过程. 对金属中的自由电子，$f^{(0)}$ 满足 Fermi 分布

$$f^{(0)}(\vec{p}) = \frac{1}{e^{(\epsilon(\vec{p}) - \mu)/k_B T} + 1}$$

$\epsilon(\vec{p}) = \frac{p^2}{2m}$，$\mu$ 是化学势. 单位体积内处于动量间隔 $d^3\vec{p}$ 内的平均电子数为

$$2 \times \frac{d^3\vec{p}}{h^3} f^{(0)}, \quad 2 \text{ 来自 spin } \uparrow, \downarrow.$$

Boltzmann eq. reads

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau}$$

设电场强度为 $\vec{E}$，$\vec{F} = -e\vec{E}$，电流是均匀、稳恒的，即 $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$，$\nabla f = 0$. $\therefore$

$$e\vec{E} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = \frac{f - f^{(0)}}{\tau}, \quad f = f^{(0)} + f^{(1)} + \cdots,$$

得出到一级：

$$e\vec{E} \cdot \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{p}} = \frac{f^{(1)}}{\tau} \Rightarrow f^{(1)} = e\tau \vec{E} \cdot \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{p}}$$

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{p}} = \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial \vec{p}} = \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \epsilon} \vec{v}$$

$$f \simeq f^{(0)} + e\tau \vec{E}\cdot\vec{v}\,\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \epsilon}$$

可以把上式看作 $f^{(0)}(\epsilon + e\tau\vec{E}\cdot\vec{v})$，即能量作了一个 shift.

现在，取 $\vec{E}$ 方向为 $x$ 轴，则在 $dt$ 时间内通过垂直于 $x$ 方向一面元 $dA$ 的电流是

$$J_e\,dt\,dA = e\int v_x\,dt\,dA\,f\,\frac{2d^3\vec{p}}{h^3}.$$

$$\left(J_e = ne v_x = \underbrace{\frac{2d^3\vec{p}}{h^3} f}_{n} e v_x\right)$$

即 $J_e = e\int v_x\,(f^{(0)} + f^{(1)})\,\frac{2d^3\vec{p}}{h^3}$,

$v_x = p_x/m$, $f_0(-v_x) = f_0(v_x)$. ∴ 第一项为 0.

$$J_e = e^2 E\tau \int v_x^2 \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \epsilon}\,\frac{2d^3\vec{p}}{h^3}.$$

$$\left(\begin{aligned}\int d^3\vec{p} &= \int p^2 dp \cdot \int d\theta\,\sin\theta\,d\varphi.\\ &= \int 2m\epsilon\, d\sqrt{2m}\sqrt{\epsilon}\cdot 4\pi\\ &= \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{2}\int \epsilon^{1/2} d\epsilon\end{aligned}\right)$$

$$= e^2 E\tau \int v_x^2 \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \epsilon} D(\epsilon)\,d\epsilon$$

$$D(\epsilon) = 4\pi\frac{(2m)^{3/2}}{h^3}\epsilon^{1/2}$$

在各向同性 $x, y, z$ 轴，($f^{(0)}$ 与 $\tau$)，$v_x \to v_y \to v_z$.

$$\therefore J_e = e^2 E \int \tau(\epsilon)\,\frac{v^2}{3}\,\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \epsilon} D(\epsilon)\,d\epsilon.$$

$$= \frac{2e^2 E}{3m}\int \tau(\epsilon)\,\epsilon^{3/2}\,\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \epsilon} D(\epsilon)\,d\epsilon.$$

对 Fermi gas，$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \epsilon}$ 只在 Fermi 面附近不为 0，在 $T\to 0$，Fermi 面上 $\Theta(\epsilon-\mu)$. ∴

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \epsilon} = \delta(\epsilon-\mu)$$

$$\therefore J_e = \frac{2e^2\tau(\mu)}{3m}\mu^{3/2} D(\mu)\,E.$$

对 $n = \int_0^\mu D(\epsilon)\,d\epsilon$

$$= \frac{2}{3}\mu D(\mu).$$

$$\therefore J_e = \frac{ne^2\tau_F}{m}E. \qquad \sigma = \frac{ne^2\tau_F}{m}$$

正是通常的零磁场电导率.

在有外磁场时，

$$\vec{F} = -e\vec{E} - \frac{e}{c}\vec{v}\times\vec{B}.$$

~~设 $v = v_x + i$~~ 考虑二维空间情况，定义 $v = v_x + iv_y$. $B \perp x$-$y$ 平面.

$f$ 与含 $\vec{r}$ 和 $t$（稳态）

$$\underbrace{\frac{\partial f}{\partial t}}_{\Downarrow} + \vec{v}\cdot\nabla f + \underbrace{\frac{\vec{E}}{m}\cdot\frac{\partial f}{\partial \vec{v}}}_{\downarrow} = \underbrace{\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll.}}_{\downarrow}$$

$$\frac{d\langle v\rangle}{dt} = -\frac{eE}{m} + i\omega_c\langle v\rangle - \frac{\langle v\rangle}{\tau}$$

$$\overset{!!}{0} \qquad \langle v\rangle = -\frac{eE/m}{1 - i\omega_c\tau} \qquad \left(\begin{aligned} E &= E_x + iE_y\\ \omega_c &= \frac{eB}{mc}\end{aligned}\right)$$

$$j = -ne\langle v\rangle = \sigma_0 E/(1 - i\omega_c\tau), \quad \sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m}.$$

$$\vec{j} = \vec{\sigma}\cdot\vec{E}, \quad \vec{\sigma} = \begin{pmatrix}\sigma_{xx} & \sigma_{xy}\\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy}\end{pmatrix}.$$

$$\Rightarrow \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{\sigma_0}{1 + \omega_c^2\tau^2},$$

$$\sigma_{xy} = -\sigma_{yx} = -\frac{nce}{B} + \frac{\sigma_{xx}}{\omega_c\tau}.$$

* 当有温度梯度时（弱），在稳恒状态，仍可用弛豫时间近似. 但 $f$ 依赖于 $\vec{r}$，用局域平衡近似的 $f^{(0)}$ 可以导出热导率.（见教材）

## §8.5 线性响应理论：力学扰动

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以用于统计物理，也可用于量子偏离基态. 例如，不仅可以计算热力学可观测量，也可用于计算量子可观测量. 线性响应理论一出发点是系统的哈密顿可以写成

$$H = H_0 + H_e$$

$H_0$ 是零扰动系统的哈密顿，$H_e(t)$ 是一个小的外场. 我们用力学方式研究问题. 系统的演化满足 Schrödinger eq.: $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = (H_0 + H_e)\psi$.

做变换，

$$\varphi(t) = e^{i\frac{H_0}{\hbar}t}\psi(t), \quad \text{Sch. eq. 左边}$$

$$i\hbar\left(-i\frac{H_0}{\hbar}\right)e^{-i\frac{H_0}{\hbar}t}\varphi(t) + i\hbar\, e^{-i\frac{H_0}{\hbar}t}\dot{\varphi}$$

$$\overset{\text{右边}}{=} H_0 e^{-i\frac{H_0}{\hbar}t}\varphi(t) + H_e e^{-i\frac{H_0}{\hbar}t}\varphi.$$

$$\Rightarrow \dot{\varphi} = \frac{1}{i\hbar}\left(e^{i\frac{H_0}{\hbar}t} H_e(t)\, e^{-i\frac{H_0}{\hbar}t}\right)\varphi \equiv \frac{1}{i\hbar}\tilde{H}_e(t)\varphi.$$

设 $t\to-\infty$ 时，$\varphi(t) = \phi_m$，是 Schrödinger eq. 的一个定态解.（$t\to-\infty$, $H_e(t) = 0$, $H_0\phi_m = E_m\phi$）

开始时，

$$\varphi(t)=\phi_m+\frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{t}\tilde{H}_e(t')\varphi(t')\,dt'$$

是 Schrödinger eq. 的解. 量子力学中 $A$ 在 $t$ 时刻的期待值是物理上测量的量

$$\bar{A}(t)=\int d\vec{r}\,\psi^*(\vec{r},t)A\psi(\vec{r},t).$$

$$=\int d\vec{r}\,\varphi^*(\vec{r},t)\,e^{i\frac{H_0}{\hbar}t}A\,e^{-i\frac{H_0}{\hbar}t}\varphi(\vec{r},t)$$

$$\equiv\int d\vec{r}\,\varphi^*(\vec{r},t)\,A(t)\,\varphi(t).$$

用迭代法

$$\varphi(t)=\phi_m+\int_{-\infty}^{t}\tilde{H}_e(t')\left(\phi_m+\int_{-\infty}^{t'}\tilde{H}_e(t'')\varphi(t'')\,dt''\right)dt'$$

研究线性响应，我们是在上述的基础上展开至 $\tilde{H}_e$ 一阶：$\varphi(t)\simeq\phi_m+\int_{-\infty}^{t}\tilde{H}_e(t')\phi_m\,dt'$.

$$\bar{A}_m=\bar{A}(t)\simeq\int d^3\vec{r}\,\phi_m^*A(t)\phi_m$$

$$+\frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{t}dt'\int d\vec{r}\,\phi_m^*[A(t),\tilde{H}_e(t')]\phi_m.$$

$$\bar{A}(t)-\bar{A}_m\langle m|A|m\rangle=\frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{t}dt'\langle m|[A(t),\tilde{H}_e(t')]|m\rangle$$

对统计系综

$$\langle\bar{A}\rangle_T=\sum_m\frac{1}{Z_G}e^{-(E_m-\mu)/k_BT}\bar{A}_m$$

（$Z_G$ 是巨配分函数，$\frac{1}{Z_G}e^{-(E_m-\mu)/k_BT}=\rho_m$.）

$$=\sum_m\rho_m\bar{A}_m=\mathrm{Tr}\,\rho\bar{A}$$

Kubo 的线性响应理论可从 $\rho$ 满足刘维方程出发导出.（见英文教科书，翻译版.）

下面举二例子.

例1. 对电子气加冲击型杂质势.

$$V(\vec{r},t)=V_0\,e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}\delta(t)$$

$$H_e=-eV_0\int d^3\vec{r}\,\hat{n}\,e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}\delta(t).$$

$\hat{n}$ 是粒子数密度算符. 按前面讨论

$$\delta\hat{n}(\vec{r},t)=ieV_0\int d^3\vec{r}'\,\langle[\hat{n}(\vec{r},t),\hat{n}(\vec{r}',0)]\rangle_{t>0}\,e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}'}$$

$$i\langle[\hat{n}(\vec{r},t),\hat{n}(\vec{r}',0)]\rangle_{t>0}$$

是推迟双粒子格林函数，如果系统是均匀的，它是 $\vec{r}-\vec{r}'$, $t-0$ 的函数

作 Fourier 变换

$$\int\frac{d^3k}{(2\pi)^3}D(\vec{k})\,e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')-i\omega(\vec{k})t}$$

$$\delta n(\vec{r},t)=eV_0\,D(\vec{q})\,e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}-i\omega(\vec{q})t}$$

对给定的 $H_0$，$D(\vec{q})$ 可以求出，则冲击势带来的密度涨落可以求出.

例2. 电导率. 现在我们用线性响应理论求电导率的一般表达式：

$$H_e=-\int d^3\vec{r}\,\vec{j}\cdot\vec{A}\quad,\ \vec{A}\text{ 是外电场矢势}$$

$$\vec{j}=\vec{j}_1-\frac{e^2}{m}\hat{n}(\vec{r})\vec{A}(\vec{r}),$$

$$\vec{j}_1=\frac{ie}{2m}\left((\nabla-\nabla')\psi^\dagger(\vec{r}')\psi(\vec{r})\right)_{\vec{r}'=\vec{r}}$$

当无外场时，$\langle\vec{j}\rangle=\langle\vec{j}_1\rangle=0$.

根据线性响应公式：

$$\langle j_a(\vec{r},t)\rangle=\sum_{b=1}^{3}\int d^3\vec{r}'\,dt'\,K_{ab}(\vec{r}t;\vec{r}'t')A_b(\vec{r}',t')$$

如果 $\nu\sim 1/\tau_c$，$\langle j,j\rangle=0$，体现了弛豫时间近似的结果.

$$K_{ab}=-\frac{e^2\langle n\rangle}{m}\delta(\vec{r}-\vec{r}')\delta(t-t')\delta_{ab}$$

$$+i\langle[j_{1a}(\vec{r},t),j_b(\vec{r}',t')]\rangle\theta(t-t')$$

作 Fourier 变换

$$\langle j_a(\vec{r},t)\rangle=\int\frac{d^3q\,d\nu}{(2\pi)^4}j_a(\vec{q},t)\,e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}-i\nu t}$$

（卷积定理）$K_{ab}(\vec{r}-\vec{r}',t-t')=\int\frac{d^3q\,d\nu}{(2\pi)^4}K_{ab}(\vec{q},\nu)\,e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')-i\nu(t-t')}$

$$A_b(\vec{r},t)=\int\frac{d^3q\,d\nu}{(2\pi)^4}A_b(\vec{q},\nu)\,e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}-i\nu t}$$

则 $j_a(\vec{q},\nu)=\sum_{b=1}^{3}K_{ab}(\vec{q},\nu)A_b(\vec{q},\nu)$

若电场是空间均匀的 $\longrightarrow$

$$A_b(\vec{q},\nu)=\frac{1}{i\nu}E_b(\nu)\delta(\vec{q})$$

$$j_a(\nu)=\sum_{b=1}^{3}K_{ab}(0,\nu)E_b(\nu)/i\nu$$

$\sigma_{ab}(\nu)=\frac{1}{i\nu}K_{ab}(0,\nu)$ 是电导率张量.

热力学平均：$\sigma_e=\frac{e^2}{3V}\int_0^\infty dt\int_0^\beta d\tau\,\mathrm{Tr}\,\vec{j}\cdot\vec{j}\,e^{-iLt}\rho_0$.

## §8.6 线性响应理论：热力学扰动

前面讲的是作用于外力扰动后线性响应，现在由于温度梯度，浓度梯度等扰动不能用一个微扰的哈密顿量表示，这时，体系的状态是接近于局域平衡的。我们称作用于这类扰动（见霍格等，郑文仁书）。体系的 Hamiltonian 是

$\vec{p} = m\vec{v}$ 或 $\vec{p} = -i\hbar\nabla$

$$H = \int H(\vec{r})\, d^3\vec{r}$$

（分别如，对经典粒子 $H(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i\, \delta(\vec{r}-\vec{r}_i)$

$$\varepsilon_i = \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} U(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$$ ）

总粒子数

$$N = \int d^3\vec{r}\, N(\vec{r}).$$

$d^3\vec{r}$ 是一个很大的，宏观的小体元，在 $d^3\vec{r}$ 内，体系接近平衡态。对每个 local，局域平衡态的局域密度矩阵是

$$\rho(\vec{r}) \sim e^{-\beta(\vec{r}) H_G(\vec{r})}$$

$$H_G(\vec{r}) = H(\vec{r}) - \mu(\vec{r}) N(\vec{r}).$$



体系处于局域平衡态的密度矩阵为

$$\rho_L = N_L^{-1} e^{-S_G}$$

$$S_G = \int \beta(\vec{r}) \left[ H(\vec{r}) - \mu(\vec{r}) N(\vec{r}) \right] d^3\vec{r}.$$

$N_L$ 是归一因子，$\beta(\vec{r}) = 1/k_B T(\vec{r})$，$\mu(\vec{r})$ 是 local 化学势。$T(\vec{r})$，$\mu(\vec{r})$ 空间不均匀性导致了热流，扩散流。但局域平衡态的 $\rho_L$ 不能直接求出它的。实际上，$\rho_L$ 不是密度矩阵的全部，还要加修正项：

$$\rho = \rho_L + \delta\rho,$$

$\rho$ 满足刘维方程

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H_G, \rho] \equiv L\rho$$

$$\| \qquad\qquad \|$$

$$i\hbar \frac{\partial \delta\rho}{\partial t} = L\rho_L + L\delta\rho$$

$\therefore$ ~~$\delta\rho(t) = \frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} dt'\, e^{-iL(t-t')/\hbar}\, \rho\, e^{iL(t-t')/\hbar}$~~

~~（取 $\hbar = 1$）.~~



$$\delta\rho = -\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} dt' \left( L\rho_L + L\delta\rho(t') \right)$$

用迭代法

$$\delta\rho = -\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} dt' L\rho_L - \frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} dt' \left( \frac{-i}{\hbar} L \int_{-\infty}^{t'} dt'' \left( L\rho_L + L\delta\rho(t'') \right) \right)$$

$$= -\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} dt' L\rho_L + \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \int_{-\infty}^{t} dt' L \int_{-\infty}^{t'} dt'' L\rho_L$$

$$+ \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^3 \int_{-\infty}^{t} dt' L \int_{-\infty}^{t'} dt'' L \int_{-\infty}^{t''} dt''' L\rho_L + \cdots$$

$$\equiv -\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} dt'\, e^{-\frac{i}{\hbar}L(t-t')} L\rho_L = -\frac{i}{\hbar}\int_{0}^{\infty} e^{-iLt'/\hbar} L\rho_L\, dt'$$

~~$\frac{i}{\hbar}\frac{i}{\hbar}$~~ $\dot{S}_G = -\frac{i}{\hbar} L S_G$

$$= -\frac{i}{\hbar}\left[ H, \int \beta(\vec{r}) \left( H(\vec{r}) - \mu(\vec{r}) N(\vec{r}) \right) d^3\vec{r} \right]$$

$$= -\frac{i}{\hbar}\left[ H, \bar{\beta} S_G \right] - \frac{i}{\hbar}\left[ H, \int \frac{\partial \beta(\vec{r})}{\partial \vec{r}} \cdot \nabla (H - \mu N)\, d^3\vec{r} \right]$$

$$= -\frac{i}{\hbar} L \int \frac{\partial \beta}{\partial \vec{r}} \cdot \nabla (H - \mu N)\, d^3\vec{r}.$$

只涉及 $\beta$ 或 $\beta\mu$ 梯度。



$$[H, \rho_L] = \left[ H, \frac{1}{N_L} e^{-S_G} \right]$$

$$= \frac{1}{N_L}[H, -S_G] + \frac{1}{N_L}\left[ H, \frac{(-S_G)^2}{2!} \right] + \cdots$$

$$= -\frac{1}{N} L S_G + \frac{1}{N_L} (L S_G) S_G + \cdots$$

$$= -L S_G \left( \frac{1}{N_L} (1 - S_G + \cdots) \right) = -L S_G \rho_L.$$

（由于 $L S_G$ 正比于 $\frac{\partial \beta}{\partial \vec{r}}$，是小量，$\therefore \rho_L \approx \rho_0$.）

$$\simeq -L S_G \rho_0$$

$$= -\int d^3\vec{r} \left[ \beta(\vec{r}) [H(\vec{r})] - \beta(\vec{r}) \mu(\vec{r}) [N(\vec{r})] \right] \rho_0.$$

$$\rho_0 = e^{-\bar{\beta}(H - \bar{\mu} N)} / \mathrm{Tr}\, e^{-\bar{\beta}(H - \bar{\mu} N)}$$

$\bar{\beta}$ 和 $\bar{\mu}$ 是 $\beta(\vec{r})$ 和 $\mu(\vec{r})$ 空间平均值。

由能量守恒：$\frac{\partial H(\vec{r})}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{Q}(\vec{r}) = 0$

粒子数守恒：$\frac{\partial N}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}(\vec{r}) = 0$.

$$\Rightarrow -\frac{i}{\hbar} L H(\vec{r}) = -\nabla \cdot \vec{Q}(\vec{r}), \quad -\frac{i}{\hbar} L N(\vec{r}) = -\nabla \cdot \vec{J}(\vec{r})$$

$\vec{Q}(\vec{r})$ 和 $\vec{J}(\vec{r})$ 是能流和粒子流。

$\therefore$ ~~$L\rho_L = \frac{i}{\hbar}\int d\vec r$~~

$$L\rho_L = -i\int d^3\vec r\,[\beta(\vec r)\,\nabla\cdot\vec Q(\vec r) - \beta\mu\cdot\nabla\cdot\vec J]\,\rho_0$$

$$= i\int d^3\vec r\,[\vec Q\cdot\nabla\beta(\vec r) - \vec J\cdot\nabla(\beta\mu)]\,\rho_0$$

$$= i\int d^3\vec r\,[\vec J_e\cdot\nabla\beta - \beta\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_T \vec J\cdot\nabla n]\,\rho_0$$

$$\vec J_e = \vec Q(\vec r) - h\vec J(\vec r),\quad h = \mu - T\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_n.$$

$h(\vec r)$是local量，$n$是非平衡数密度.

对于一个初始的$\vec B(\vec r)$，例如，~~[illegible]~~是局域的，在平衡态时 $\mathrm{Tr}\,\vec B(\vec r)\rho_0 = 0$. $\therefore$

$$\langle\vec B(\vec r)\rangle = \mathrm{Tr}\,(\vec B(\vec r)\,\delta\rho)$$

$$= -i\int_0^\infty dt'\,\mathrm{Tr}\,\vec B(\vec r)\,e^{-iLt'}L\rho_L$$

$$= \int_0^\infty dt'\,d^3\vec r'\,\mathrm{Tr}\,\vec B(\vec r)\,e^{-iLt'}\left[\vec J_e(\vec r')\cdot\nabla\beta - \beta\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_T \vec J(\vec r')\cdot\nabla n\right]\rho_0$$

若$\nabla\beta$, $\nabla n$是空间均匀的. (1.1)

$$\langle\vec B\rangle = \frac{1}{V}\int_0^\infty dt\,\mathrm{Tr}\,\vec B\,e^{-iLt}\left[\vec J_e\cdot\nabla\beta - \beta\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_T \vec J\cdot\nabla n\right]\rho_0$$

$\vec B = \int d^3\vec r\,\vec B(\vec r)$, $\vec J = \int d^3\vec r\,\vec J(\vec r)$, $\vec J_e = \int d^3\vec r\,\vec J_e(\vec r)$.

若只有比较稳态，但$\vec J = 0$，则$\vec J_e = \vec Q$，取$\vec B = \vec Q$，则

$$\langle\vec Q\rangle = \frac{1}{V}\int_0^\infty dt\,\mathrm{Tr}\,(\nabla\beta\cdot\vec Q)\,\vec Q\,e^{-iLt}\rho_0.$$

$$\langle\vec Q\rangle = -K\nabla T = \cancel{-K\nabla\frac{1}{\beta} = +K\frac{1}{\beta^2}\nabla\beta}$$
$$= KT^2\nabla\beta$$

$$\langle\vec Q\rangle = -K\nabla T = -K\nabla\frac{1}{\beta} = +K\beta^2\nabla\beta \quad (k_B = 1)$$

另一方面，$(\nabla\beta\cdot\vec Q)\vec Q = (\vec A\cdot\vec Q)\vec Q = (A_xQ_xQ_x + A_yQ_xQ_y + A_zQ_xQ_z)$

后面的积分是零. $= A_xQ_xQ_x \Rightarrow A_x\frac{(Q_xQ_x + Q_yQ_y + Q_zQ_z)}{3}$

$$\therefore\ \langle\vec Q\rangle = \underbrace{\left(\frac{1}{3k_BT^2V}\int_0^\infty \mathrm{Tr}\,\vec Q\cdot\vec Q\,e^{-iLt}\rho_0\,dt\right)}_{K\ \text{热导率}}\nabla\beta$$

若$T(\vec r)$是空间均匀的，$\frac{\partial\mu}{\partial n}\neq 0$，则可证：

$$\langle\vec J_e\rangle = -D\nabla n,\quad \text{扩散系数}$$

$$D = \beta\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_T\frac{1}{3V}\int_0^\infty dt\,\mathrm{Tr}\,\vec J\cdot\vec J\,e^{-iLt}\rho_0.$$

$$= \frac{1}{e^2}\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)\sigma_e \quad e^2\beta\sigma_e$$

$$\sigma_e = \frac{e^2\beta}{3V}\int_0^\infty dt\,\mathrm{Tr}\,\vec J\cdot\vec J\,e^{-iLt}\rho_0 \qquad (5.2.10)$$

是电导率. (与$\sigma_{ab}(\nu) = \frac{1}{3V}K_{ab}(0,\nu)$比较)

~~$\frac{1}{3V}\to\frac{1}{\beta}=T$~~ $iV \to \frac{1}{\beta} = T$.

---

热力学扰动这些由一点一点关联函数决定的耗散系数（例如热导率、扩散系数）的关系，有时称为第一耗散-涨落定理.（$\because$ 一点一点关联反映热力学涨落）"布朗运动"等外随机力的涨落与系统耗散之间关系叫"第二"耗散-涨落定理. 这里的涨落是随机外力的涨落.

## §8.7 涨落现象：~~[illegible]~~ 153

涨落在一般统计物理书中都是单独立一章. 涨落本质上也属于非平衡统计物理. 而且与外力作用偏离平衡和非线性有密切联系. 所以，我们把涨落也分成两章. 涨落分为两类，一类是因热平均值的涨落. 由物质特征的不连续性引起. ~~[illegible]~~ 另一类是随机外力引起的涨落. 这一节主讲前者. 在讲它以前先作，我们这里所得出大趋势结论，系综的含因热平均值涨落：

$$\sqrt{\overline{(E-\bar E)^2}}/E \sim 1/\sqrt{N}.$$

在热力学极限（$n = \frac{N}{V}$ fixed when $N$ and $V\to\infty$）. 这种广延量的涨落可以忽略. 在正则系综，可以同时有能量和粒子数的涨落. 都$\sim 1/\sqrt{N}$. ~~这些计算~~ 用于有能量交换的广延量的系统时，这些计算很重要，但对一些没有能量交换的，例如大商和强度的涨落，不适用. 在这里我们介绍准热力学理论 ~~及涨落数学中的应用~~ 及讨论能量涨落的偏差出现概率.

Advanced Statistics Mechanics

## §8.4.1 准热力学理论

(Smoluchowski – Einstein 方程)

对于处于平衡态的孤立系，涨落满足分布的平衡态熵是

$$\bar{S} = k_B \ln W_{max}, \quad 即 \quad W_{max} = e^{\bar{S}/k_B}.$$

偏离平衡：$W = e^{S/k_B}$

$$\therefore \quad W = W_{max}\, e^{(S-\bar{S})/k_B} = W_{max}\, e^{\Delta S/k_B}.$$

孤立系的意味着的条件 $\Delta E = 0,\ \Delta V = 0$.

对于热力学系，条件变为 $\Delta E + \Delta E_e = 0,\ \Delta V + \Delta V_e = 0$.

"e"表示外界大热库. ($E_T = V + V_e$ 和 $E + E_e$ 不变)

$$\therefore \quad W_T = W_{T,max} = e^{(\Delta S + \Delta S_e)/k_B}$$

$$= W_{max}\, e^{\left(\Delta S + \frac{\Delta E_e + p\Delta V_e}{T}\right)/k_B}$$

$$= W_{max}\, e^{(\underbrace{\Delta S\, T - \Delta E}_{= -\Delta F\ (T\text{不变})} - p\Delta V)/k_BT}.$$

$$= W_{max}\, e^{-(\Delta F + p\Delta V)/k_BT}$$

$$\Delta F = \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)}_{= -p}\Delta V + \frac{1}{2}\underbrace{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T}_{= -\frac{\partial p}{\partial V}}(\Delta V)^2 + \cdots$$

$$W_T \simeq W_{max,T}\, \exp\left(\frac{1}{2k_BT}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2\right)$$

这就是玻尔兹曼准热力学概率. 涨落的偏差可以用

$$\overline{(\Delta A)^2} = \int (\Delta A)^2 W\, d(\Delta A) \Big/ \int W\, d(\Delta A) \quad 求出.$$

例如，对体积

$$\overline{(\Delta V)^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (\Delta V)^2 \exp\left[\frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2\right] d(\Delta V)}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[\frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2\right] d(\Delta V)}$$

$$= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (\Delta V)^2 \frac{kT}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} \frac{1}{\Delta V}\, d\left(\exp\left(\frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)(\Delta V)^2\right)\right)}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(\frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2\right) d(\Delta V)}$$

$$= \frac{\Delta V\,(kT)}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} \exp\left(\frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2\right)\Bigg|_{-\infty}^{+\infty}$$

$$-k_BT\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -k_BT\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

$$\therefore \quad \frac{\overline{(\Delta V)^2}}{V^2} = -\frac{k_BT}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

如果体系的质量 $M = const$，则 $M = \rho V$ 固定.

$$\Rightarrow \Delta M = \Delta\rho V + \rho\Delta V = 0 \Rightarrow \frac{\Delta\rho}{\rho} = -\frac{\Delta V}{V}$$

$$\therefore \quad \frac{\overline{(\Delta\rho)^2}}{\rho^2} = \frac{\overline{(\Delta V)^2}}{V^2} = -k_BT\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

$\rho = \frac{N}{V}$，若 $V$ 固定，则 $\Delta\rho \propto \Delta N$.

$$\therefore \quad \overline{\left(\frac{\Delta N}{N}\right)^2} = \overline{\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)^2} = -\frac{kT}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

一般

$$\Delta\rho = \frac{\Delta N}{V} - \frac{N\Delta V}{V^2},$$

$$(\Delta\rho)^2 = \left(\frac{\Delta N}{V}\right)^2 - \frac{2\Delta N\,\Delta V N}{V^3} + \frac{N^2(\Delta V)^2}{V^4}$$

$$\overline{(\Delta\rho)^2} = \frac{\overline{(\Delta N)^2}}{V^2} + \frac{N^2\overline{(\Delta V)^2}}{V^4}$$

$$\frac{\overline{(\Delta\rho)^2}}{\rho^2} = \frac{\overline{(\Delta N)^2}}{N^2} + \frac{\overline{(\Delta N)^2}}{N^2} = 2\overline{\left(\frac{\Delta N}{N}\right)^2}.$$

对理想气体，$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{V}{p} = -\frac{V^2}{Nk_BT}$

$$\Rightarrow \overline{\left(\frac{\Delta N}{N}\right)^2} = -\frac{k_BT}{V^2}\left(-\frac{V^2}{Nk_BT}\right) \propto \frac{1}{N}. \ \checkmark$$

与玻尔兹曼的结果一致.

以上讨论的互作用的界点不成立. ∵ 在临界点，$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0$，∴ 需展开 $\Delta F$ 到 $(\Delta V)^4$.

$$\Delta F = -p\Delta V - \frac{1}{4!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T (\Delta V)^4 + \cdots$$

$$\therefore \quad W = W_{max}\exp[-\alpha x^4],$$

$$\alpha = \frac{1}{24kT}\left|\left(\frac{\partial^3 V}{\partial p^3}\right)_T\right|, \quad x = \Delta V.$$

$$\overline{(\Delta V)^2} = \frac{\int_0^\infty x^2 e^{-\alpha x^4} dx}{\int_0^\infty e^{-\alpha x^4} dx} = \frac{\Gamma(\frac{3}{4})}{\Gamma(\frac{1}{4})}\frac{1}{\sqrt{\alpha}} = 0.338\left[\frac{1}{24kT_c}\left|\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right|_{T_c}\right]^{-\frac{1}{2}}$$

对范德瓦尔斯气体，

$$p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad v_c = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27bR}.$$

$R$，气体常数

范德瓦尔斯方程

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

$$\Rightarrow \quad p = \frac{3RT}{3v - v_c} - \frac{9RT_cv_c}{8v^2}$$

由 $V = \frac{N}{N_a}v$，$\left(V_c = \frac{N}{N_a}v_c\right)$，$N_a$ 阿伏加德罗常数 $= 6.02\times10^{23}$

$$p = \frac{3NkT}{3V - V_c} - \frac{9NkT_cV_c}{8V^2}$$

$$\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T = -\frac{486NkT}{(3V - V_c)^4} + \frac{27NkT_cV_c}{V^5}, \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_{T_c} = -\frac{27NkT_c}{8V_c^4}$$

(1-)

$$\overline{\left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2}_c = 0.338\left[-\frac{V^4}{24kT_c}\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_{T_c}\right]^{-1/2}$$

$$= 0.901/\sqrt{N}.$$

与一般情况 $\overline{\left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2} \propto 1/N$ 比较，$1/\sqrt{N}$ 的涨落要大很多。∴ 临界点附近涨落入射 phase 的内部大很多。

~~光的散射~~

实际上就是由穿透大气后的光的散射决定的。

（应太空，天是黑的）

物理应用：

① 由于空气中密度涨落的存在，可以解释为什么天空是蓝色的。我们考虑空气是干净的情况，这时，光受到空气密度不均匀引起的散射，散射的强度

$$\langle I\rangle \propto \frac{1}{\lambda^4}\frac{\overline{\Delta\rho^2}}{\rho^2},$$

（且折射，经计相对论修正等效）

（紫光波长更短，但太阳辐射中紫光比蓝光弱很多）

没有密度不均匀的，则没有散射光。光的波长越长，散射越强。蓝光波长较短，∴ 我们看到的最强散射光是蓝色的 ⇒ 蓝天。太阳光中紫光比蓝光多，但空气中紫光波长太短，散射强度太弱，我们看不到紫光。

(x) 晚霞，但在清晨和傍晚，太阳光穿透整个大气层才能发生散射，但蓝光等早就被大气吸收，只有波长较长的红光穿透过来，∴ 太阳 ⇒ 红太阳。

② 对液体，在临界点处

$$\frac{\langle I\rangle}{V} \propto \frac{1}{\lambda^4} V\left[-\frac{V^4}{24kT}\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T\right]^{-1/2}.$$

可以使散射比正常情况下大 $\sqrt{N}$ 倍。

反之透明的液体由于光的散射变成乳白色。

§8.7.2 高斯分布

对任意热力学量 $X$，$x = X - \bar{X}$；熵 $S$ 是独立变量 $X$ 的函数：$S = S(X)$.

$$\Delta S = S - \bar{S} = S(X) - S(\bar{X}) = \Delta S(x).$$

类似于体积，情况 $X$ 出现偏差的几率是

$$W(x)\,dx \propto e^{\Delta S(x)/k_B}\,dx.$$

∵ $x$ 是小量，

$$\Delta S = \Delta S(0) + \frac{\partial S}{\partial x}\Big|_{x=0} x + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\Big|_{x=0} x^2 + \cdots$$

(16)

∵ $x=0$ 时 $S$ 取极大值，

$$\therefore \frac{\partial S}{\partial x}\Big|_{x=0} = 0, \quad \frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\Big|_{x=0} < 0.$$

$$\therefore W(x)\,dx \simeq A e^{-\xi x^2/2k_B}\,dx, \quad \xi = -\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\Big|_{x=0} > 0.$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} W(x)\,dx = 1, \Rightarrow A = \sqrt{\frac{\xi}{2\pi k}}.$$

$$W(x)\,dx = \sqrt{\frac{\xi}{2\pi k}}\, e^{-\xi x^2/2k_B}\,dx$$

即是 $x$ 出现偏差的概率分布，Gauss 分布。

又 $\overline{x^2} = \sqrt{\frac{\xi}{2\pi k}}\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\xi x^2/2k} = \frac{k}{\xi}.$

$$\therefore \xi^2 = k/\overline{x^2}, \quad \therefore$$

$$W(x)\,dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{x^2}}}\, e^{-\frac{x^2}{2\overline{x^2}}}\,dx.$$

* 高斯分布可以推广到多变量。

* 高斯分布对在小体积 $V$ 中 $n \gg n-\bar{n}$ 一般情况下，用泊松分布。

§8.7.3 涨落的空间关联

在临界点，我们看到，热力学量在临界点的涨落变化很强烈。事实上，由于在临界点，关联长度很长，不同空间点的热力学量之间的关联可以导致更强的涨落。我们在线性响应理论中已经看到了空间不均匀性引起的一定关联。但线性响应理论没有临界点附近的情况。这在我们用涨落理论讨论临界点附近密度涨落的关联。

（具体计算关联函数，现在我们举一个）

定义 density-density correlation function

$$C(\vec{r},\vec{r}') = \langle (n(\vec{r}) - \langle n(\vec{r})\rangle)(n(\vec{r}') - \langle n(\vec{r}')\rangle)\rangle$$

$$= \langle \Delta n(\vec{r})\Delta n(\vec{r}')\rangle.$$

$\langle \Delta n(\vec{r})\rangle = 0.$

∴ 如果 $\Delta n(\vec{r})$ 与 $\Delta n(\vec{r}')$ 独立，则 $C(\vec{r},\vec{r}')$

$= \langle \Delta n(\vec{r})\rangle\langle \Delta n(\vec{r}')\rangle = 0. \Rightarrow$ 无关联。

$C(\vec{r},\vec{r}') \neq 0$，则在相应的密度涨落有关联。

考虑均匀流体，$\langle \Delta n(\vec{r})\rangle = \bar{n}$，与 $\vec{r}$ 无关。由平移不变性，$C(\vec{r},\vec{r}') = C(\vec{r}-\vec{r}')$，若是各向同性的，

$C(|\vec{r}-\vec{r}'|) = C(|\vec{r}-\vec{r}'|)$，只与两点的距离有关。

∴ 可取 $\vec{r}'=0$,

$$C(\vec{r}) = \langle \Delta n(\vec{r})\Delta n(0)\rangle$$

定义 $\Delta n(\vec{r}) = \frac{1}{V}\sum_{\vec{q}} \tilde{n}_{\vec{q}}\, e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$

$$\Delta n^*(\vec{r}) = \Delta n(\vec{r}) \Rightarrow \tilde{n}_{\vec{q}}^* = \tilde{n}_{-\vec{q}}$$

$$|\tilde{n}_{\vec{q}}|^2 = \int d^3\vec{r}\, d^3\vec{r}'\, \Delta n(\vec{r})\Delta n(\vec{r}')\, e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')}$$

$$\langle|\tilde{n}_{\vec{q}}|^2\rangle = \int d^3\vec{r}\, d^3\vec{r}'\, \langle\Delta n(\vec{r})\Delta n(\vec{r}')\rangle\, e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')}$$

$$= V\int d^3\vec{R}\, \langle\Delta n(\vec{R})\Delta n(0)\rangle\, e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}} = V\tilde{C}(\vec{q}).$$

$$\therefore\ C(\vec{r}) = \frac{1}{V}\sum_{\vec{q}} \langle|\tilde{n}_{\vec{q}}|^2\rangle\, e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$$

~~由 F=U-TS~~,

由 $W = W_{max}\, e^{-(\Delta F + p\Delta V)/kT} \xrightarrow{V\text{不变}} W_{max}\, e^{-\Delta F/kT}$.

$$\Delta F = \int (f-\bar{f})\, d^3\vec{r}.$$

$f(\vec{r})$ 是单位体积 local Free energy. 若T固定, $\Delta f$ 可按 $\Delta n$ 展开:

$$\Delta f = \frac{a}{2}(\Delta n)^2 - \frac{b}{2}(\nabla n)^2. \qquad \left(\int (n-\bar{n})\, d^3\vec{r} = N-N=0\right)$$

(~~∵ 是 $\Delta n$ 的展开~~, 自由能展开最低阶是 $(\Delta n)^2$, $(\nabla n)^2$ 比单纯 $\Delta f$ 空间依赖. 即等价于 0.

这正是 Landau 二级相变理论.

由推导, $a = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_T$ (见教科书570)

在到的条件 $\left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_T = 0$. ∴ $a = a_0(T-T_c)$.

$$\nabla n(\vec{r}) = \nabla\Delta n(\vec{r}) = \frac{1}{V}\sum_{\vec{q}} \tilde{n}_{\vec{q}}\, e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$$

$$= \frac{1}{V}\sum_{\vec{q}} \tilde{n}_{\vec{q}}\, i\vec{q}\, e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} = \frac{1}{V}\sum_{\vec{q}} \tilde{n}_{\vec{q}}^*(-i\vec{q})\, e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}$$

$$(\nabla n(\vec{r}))^2 = \frac{1}{V}\sum_{\vec{q},\vec{q}'} \tilde{n}_{\vec{q}}^*\tilde{n}_{\vec{q}'}\, \vec{q}\cdot\vec{q}'\, e^{-i(\vec{q}-\vec{q}')\cdot\vec{r}}$$

$$\therefore\ \Delta f = \frac{1}{V}\sum_{\vec{q},\vec{q}'} \tilde{n}_{\vec{q}}^*\tilde{n}_{\vec{q}'}\left(\frac{a}{2} + \frac{b}{2}\vec{q}\cdot\vec{q}'\right) e^{-i(\vec{q}-\vec{q}')\cdot\vec{r}}$$

$$\Delta F = \int d^3\vec{r}\, \Delta f = \frac{1}{2V}\sum_{\vec{q},\vec{q}'} \tilde{n}_{\vec{q}}^*\tilde{n}_{\vec{q}'}\left(a + b\vec{q}\cdot\vec{q}'\right)\delta_{\vec{q}\vec{q}'}$$

$$= \frac{1}{2V}\sum_{\vec{q}} (a+bq^2)|\tilde{n}_{\vec{q}}|^2.$$

$$\therefore\ W = W_{max}\exp\left(-\frac{1}{2VkT}\sum_{\vec{q}}(a+bq^2)|\tilde{n}_{\vec{q}}|^2\right)$$

$$= W_{max}\prod_{\vec{q}}\exp\left(-\frac{a+bq^2}{2VkT}|\tilde{n}_{\vec{q}}|^2\right).$$

这个式子表明, 密度涨落的各分量之间是local的. 不同分量之间是独立的. 是Gauss分布. (见 $\Delta f$ 正例).

$$\langle|\tilde{n}_{\vec{q}}|^2\rangle = \int\prod_{\vec{q}'} d\tilde{n}_{\vec{q}'}\, |\tilde{n}_{\vec{q}}|^2 W \Big/ \int\prod_{\vec{q}'} d\tilde{n}_{\vec{q}'}\, W. \quad \text{~~(Gauss 积分)~~}$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} d\tilde{n}_{\vec{q}}\, |\tilde{n}_{\vec{q}}|^2 W \Big/ \int_{-\infty}^{+\infty} d\tilde{n}_{\vec{q}}\, W \quad \text{(Gauss 积分)}$$

$$= \frac{VkT}{a+bq^2}.$$

$$\therefore\ C(\vec{r}) = \frac{kT}{V}\sum_{\vec{q}} \frac{1}{a+bq^2}\, e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$$

$$= kT\frac{1}{(2\pi)^3}\int d^3\vec{q}\, \frac{1}{a+bq^2}\, e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$$

$$= \frac{kT}{(2\pi)^3}\int_0^\infty dq\, \frac{1}{a+bq^2}\int_0^{2\pi} d\varphi\int_0^\pi d\theta\, e^{iqr\cos\theta}$$

$$= \frac{kT}{4\pi b}\frac{1}{r}e^{-r/\xi}, \qquad \xi = \sqrt{\frac{b}{a}} \sim (T-T_c)^{-1/2}.$$

关联长度.

这个 mean field 结果一致.

在讲临界现象时, 我们讲了冲击型相变, 其涨落, $D(\vec{q})$ 在对数坐标下的斜率, 在临界点附近, 就可以从 $\langle|\tilde{n}_{\vec{q}}|^2\rangle$ 推导.

## §8.8 时间涨落: 随机力和布朗运动

关于布朗运动, 我们已经听到不少故事. 这必是花粉这样的宏观大的微粒的随机运动. 爱因斯坦在他的奇迹年正确地解释了布朗运动. 对分子存在性, 或说物质原子论的确立有重大作用. 现在, "布朗运动" 代表广义的"微粒"在广义的随机"力"作用下随机运动. 是一类重要的时间涨落.

### §8.8.1 朗之万方程

用朗之万方程可以对布朗运动作一个非常直接的理解: ~~考虑由单粒方程~~ 布朗粒子 $\sim 10^{-5}$–$10^{-6}$ cm 大小. 受两种力作用

① 确定性的外力, 例如, 重力, 浮力, 液体的粘滞力, 等.

② 周围分子的碰撞, 相互关联, 例如 $10^{-6}$ cm 的粒子, 液体分子密度为 $10^{22}$ cm$^{-3}$, 则碰撞次数为 $10^{22}$ 个/秒, 气体分子密度为 $10^{19}$ cm$^{-3}$, 〃 〃 〃 $10^{15}$ 个/秒

∴ 时间尺度 $10^{-18}$ sec 为碰撞特征时间. 可见这种力为随机时间 $10^{-15}$ 变化.

∴ 布朗运动粒子满足牛顿第二定律

$$m\frac{d\vec{u}}{dt} = \vec{F}_1 + \vec{F}_2(t).$$ ($\vec{u}$是速度)

例如，考虑在水平方向(x)上的投影，重力和浮力抵消，只有粘滞力 $-\alpha u_x \equiv -\alpha u$，$F_2(t) = X(t)$.

$$m\frac{du}{dt} = -\alpha u + X(t)$$

这就是朗之万方程.

$$m x\frac{dx}{dt} = -x\alpha\frac{dx}{dt} + x X(t).$$

$$\frac{m}{2}\frac{d^2x^2}{dt^2} - m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 \qquad -\frac{\alpha}{2}\frac{dx^2}{dt^2} + xX$$

对大量布朗粒子求系综平均

$$\frac{m}{2}\frac{d^2}{dt^2}\langle x^2\rangle - m\langle u^2\rangle = -\frac{\alpha}{2}\frac{d\langle x^2\rangle}{dt} + \langle xX\rangle = 0.$$

由能量均分定理，$m\overline{u^2} = kT$.

$$\frac{d^2}{dt^2}\langle x^2\rangle + \frac{1}{\tau}\frac{d}{dt}\langle x^2\rangle - \frac{2kT}{m} = 0, \quad \tau = \left(\frac{\alpha}{m}\right)^{-1}$$

$$\Rightarrow \langle x^2\rangle = \frac{2kT\tau}{m}t + C_1 e^{-t/\tau} + C_2.$$

若在 $t=0$，$\langle x^2\rangle$ 和 $\frac{d}{dt}\langle x^2\rangle = 0$，则

$$\langle x^2\rangle = \frac{2kT\tau^2}{m}\left(\frac{t}{\tau} - (1 - e^{-t/\tau})\right)$$

若 $t \ll \tau$，则 $\langle x^2\rangle = \frac{2kT\tau^2}{m}\left(\frac{t}{\tau} - \left(1 - 1 + \frac{t}{\tau} - \frac{1}{2}\frac{t^2}{\tau^2}\right)\right) = \frac{kT}{m}t^2 = \langle u^2\rangle t^2$

这就是说，当观察时间 $t \ll \tau$ 时，粒子满足牛顿力学运动. 而 $t \gg \tau$，

$$\langle x^2\rangle \approx \frac{2kT\tau}{m}t = \frac{2kT}{\alpha}t \equiv 2Dt.$$

爱因斯坦首次给出了 $\langle x^2\rangle \propto t$ 关系，这是可观察的结论.（可以估算，对水中大小为 $10^{-4}$ cm 的花粉，$\tau \sim 10^{-7}$s，这样短暂的时间内记录一个粒子在长度为 $10^{-4}$ 的时间内的位移.）

§8.8.2 布朗粒子的扩散

布朗运动用粒子扩散方程也许可以更好地推广到其他类似的过程，即是可以推广到一般随机过程.

设 $n(x,t)dx$ 是在 $t$ 时刻在 $x$ 到 $x+dx$ 之间单位截面内的 Brownian 粒子的数目，即 $n(x,t)$ 是粒子的密度，引入 $f(x,t)dx$：粒子在 $t=0$ 时刻处于 $x=0$，在 $t$ 时刻被移到 $(x, x+dx)$ 内的几率. 称为转移几率.

∴ $$n(x,t+\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x-x',\tau)\,n(x',t)\,dx' = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi,\tau)\,n(x-\xi,t)\,d\xi$$

当然：$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, f(x,\tau) = 1$

$f(x,\tau) = f(-x,\tau)$.

$\tau$ 很小，则

$$n(x,t+\tau) = n(x,t) + \tau\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{1}{2}\tau^2\frac{\partial^2 n}{\partial t^2} + \cdots$$

对于 $\xi$，

$$n(x-\xi,t) = n(x,t) - \xi\frac{\partial n}{\partial x} + \frac{1}{2}\xi^2\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \cdots$$

设 $n(x-\xi,t)$ 在 $\xi$ 大时很小，∴

$$n(x,t+\tau) \approx \cancel{n(x,t)} + \tau\frac{\partial n}{\partial t} + \cancel{\frac{1}{2}\tau^2\frac{\partial^2 n}{\partial t^2}} + \cdots$$

$$\| \quad \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi,\tau)\left(n(x,t) - \xi\frac{\partial n}{\partial x} + \frac{1}{2}\xi^2\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}\right)$$

$$= \cancel{n(x,t)} + \frac{1}{2}\langle\xi^2\rangle\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}, \quad D = \frac{\langle\xi^2\rangle}{2\tau}$$ 扩散方程.

∴ 布朗运动就是一个扩散过程.

~~§8.8~~

上面方程也可写成

$$\frac{\partial}{\partial t'}n(x,t+t') - D\frac{\partial^2}{\partial x^2}(x,t+t') = 0$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\left[\frac{\partial}{\partial t'}f(x-x',t') - D\frac{\partial^2}{\partial x^2}f(x-x',t')\right]n(x',t)\,dx' = 0$$

∴ $$\frac{\partial}{\partial t}f(x-x',t) - D\frac{\partial^2}{\partial x^2}f(x-x',t) = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial t}f(\xi,t) - D\frac{\partial^2}{\partial \xi^2}f(\xi,t) = 0.$$

~~满足 $f(\xi,0) = 0$ 和 $\lim_{\xi\to 0} f(\xi,0) = \infty$~~

由 $\int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi,\tau)\,d\xi = 1$，和 $f(\xi,0) = 0$，if $\xi \neq 0$，

得 $f(\xi,0) = \delta(\xi)$.

∴ $$f(\xi,\tau) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D\tau}}e^{-\xi^2/4D\tau}.$$

$$\Rightarrow \overline{\xi^2} = 2D\tau.$$ 这正是爱因斯坦的结果.

以后将证明，这个方程是随机过程 Master 方程的 Brown 运动的特例.

朗之万方程 ⟺ Master 方程，从力学与事件，一个是在连续坐标系，讨论粒子的平均空间运动方程，另一个是 Schrödinger 表象，时间演化或密度矩阵的运动方程. 后者更易推广到多体问题.

~~§8.8.3 线性响应~~

## §8.8.3 布朗运动中的时间关联

在讲线性响应理论时，我们看到关联函数可以空间和时间的函数。在 Brownian 运动中，随机力 $\vec{F}(t)$ 被设成空间无关的。但布朗运动的 $\vec{F}(t)$ 的时间关联有什么关系呢？为此，我们来考察 $\langle u(t)\rangle$。朗之万方程中取 $u(t) = g(t)\, e^{-t/\tau}$

$$\frac{dg(t)\, e^{-t/\tau}}{dt} = -\frac{g(t)\, e^{-t/\tau}}{\tau} + \frac{X(t)}{m}$$

$$\Rightarrow \frac{dg(t)}{dt} = e^{t/\tau}\, \underbrace{X(t)/m}_{=A(t)}$$

$$g(t) - g(0)\, e^{-t/\tau} = e^{-t/\tau} \int_0^t e^{t'/\tau} A(t')\, dt'$$

$$\cancel{u(t) = e^{-t/\tau} \int_0^t dt' \int_0^t dt''\, e^{(t'+t'')/\tau} A(t') A(t'')}$$

$$u(t) = u(0)\, e^{-t/\tau} + e^{-t/\tau} \int_0^t e^{t'/\tau} A(t')\, dt'$$

$$u^2(t) = u^2(0)\, e^{-2t/\tau} + 2u(0)\, e^{-2t/\tau} \int_0^t e^{t'/\tau} A(t')\, dt' + e^{-2t/\tau} \int_0^t dt'\, dt''\, e^{(t'+t'')/\tau} A(t') A(t'')$$

$$\langle u^2(t)\rangle = u^2(0)\, e^{-2t/\tau} + e^{-2t/\tau} \int_0^t dt'\, dt''\, e^{(t'+t'')/\tau} \langle A(t') A(t'')\rangle$$

令 $\tilde{t} = \frac{t_1+t_2}{\sqrt{2}}$，$s = \frac{t'-t''}{\sqrt{2}}$，设有时间平移不变性。

$$e^{(t'+t'')/\tau} \langle A(t') A(t'')\rangle \equiv e^{\sqrt{2}\tilde{t}/\tau}\, C(s)$$

$$dt'\, dt'' = d\tilde{t}\, ds$$

∴ 积分

$$I = \int dt'\, dt'' \cdots$$

$$= \int_0^{t/\sqrt{2}} d\tilde{t} \int_{-\tilde{t}}^{\tilde{t}} C(s)\, ds + \int_{t/\sqrt{2}}^{\sqrt{2}t} d\tilde{t} \int_{-\sqrt{2}t+\tilde{t}}^{\sqrt{2}t-\tilde{t}} C(s)\, ds$$

对 Brownian 运动，$C(s)$ 的关联是瞬时，（Markov 过程），$C(s) = C\,\delta(s)$.

$$\therefore\ I = \int_0^{\sqrt{2}t} d\tilde{t}\, \frac{\sqrt{2}}{\tau} e^{\sqrt{2}\tilde{t}/\tau} = C\frac{\tau}{\sqrt{2}}\left(e^{2t/\tau} - 1\right)$$

$$= \frac{C\tau}{\sqrt{2}}$$

$$\langle u^2(t)\rangle = u^2(0)\, e^{-2t/\tau} + C\frac{\tau}{\sqrt{2}}\left(1 - e^{-2t/\tau}\right)$$

$t \to \infty$，$\langle u^2(\infty)\rangle = kT/m$，

$$\Rightarrow C = \frac{\sqrt{2}\,kT}{m\tau}$$

$$\langle u^2(t)\rangle = u^2(0)\, e^{-2t/\tau} + \frac{kT}{m}\left(1 - e^{-2t/\tau}\right)$$

## §8.8.4 涨落-耗散定理

我们前面已经有过对扩散系数涨落与耗散关系的讨论。扩散涨落是空间涨落，因此，我们可以有时间涨落与耗散的关系。对 Brownian motion，$\tau = \left(\frac{\alpha}{m}\right)^{-1}$ ∴ $\alpha = \frac{m}{\tau} = \frac{m^2}{2kT} C$.

$$= \frac{m^2}{2kT} \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, C\,\delta(t)$$

$$= \frac{m^2}{2kT} \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, \langle A(t) A(t)\rangle$$

$$= \frac{m^2}{2kT} \int_{-\infty}^{+\infty} ds\, \langle A(t) A(t-s)\rangle$$

时间平移

此即阻力系数 $\alpha$ 与随机力的涨落的涨落-耗散定理。

还可以证明扩散系数（是样的）

$$D = kT/\alpha = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} du\, \langle u(t)\, u(t+s)\rangle$$

这正是线性响应理论中 D 由涨落-耗散定理决定的结果，只时这里 $u(t)$ 是时间的函数。在 Kubo 线性响应理论中，关联函数可以是时间和空间的函数。

~~§8.8.5 Markov 过程~~

## §8.8.5 布朗运动类似的过程：

电路中的热噪声和电压涨落

$$L\frac{dI(t)}{dt} = -RI(t) + V(t)$$

~~V(t)~~ 若外电压为0，即电池失效，在一定温度下，仍然存在涨落电流和涨落电压，$\langle I(t)\rangle = 0$，$\langle V(t)\rangle = 0$.

这时热噪声可以电路中随机积分方程的有布朗运动的形式

$$I(t) \leftrightarrow u(t)$$
$$L \leftrightarrow m$$
$$R \leftrightarrow \alpha$$
$$V(t) \leftrightarrow X(t).$$

作为练习，请参考教科书 (11.6.6)–(11.6.17).

在电路中，请注意(即时间 Fourier 变换)要比较稳定是 Brownian 运动中被视为. 作 $V(t)$ 的 Fourier 变换:

$$\tilde{V}(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} V(t)\, e^{-i\omega t}\, dt$$

(电压随时间变化的关联

$$\langle V(t)V(t+s)\rangle = \cancel{\frac{1}{4\pi}\int d\omega\, d\omega'\, \tilde{V}(\omega)\tilde{V}(\omega')\, e^{i\omega t + i\omega'(t+s)}}$$
)

$$\langle V(t)V(t+s)\rangle = C\,\delta(s)$$

$$\frac{1}{4\pi}\int d\omega\, d\omega' \underbrace{\langle \tilde{V}(\omega)\tilde{V}(\omega')\rangle}_{\neq K(\omega-\omega')} e^{i\omega t + i\omega'(t+s)} = C\,\delta(s)$$

$$= C\frac{1}{2\pi}\int d\omega'\, e^{i\omega' s}$$

因 $\langle \tilde{V}(\omega)\tilde{V}(\omega')\rangle = \langle|\tilde{V}(\omega)|^2\rangle\delta(\omega+\omega')$ 代入

$$\frac{1}{4\pi^2}\int d\omega\, d\omega' \langle|\tilde{V}(\omega)|^2\rangle\, \delta(\omega+\omega')\, e^{i\omega t + i\omega'(t+s)}$$

$$\cancel{= \frac{1}{4\pi}\int d\omega\, d\omega' \langle|\tilde{V}(\omega)|^2\rangle\, e^{i}}$$

$$= \frac{1}{4\pi^2}\int d\omega'\, \langle|\tilde{V}(\omega')|^2\rangle\, e^{-i\omega' s}$$

$$\langle|\tilde{V}(\omega)|^2\rangle = \frac{C}{2\pi}.$$ 与 $\omega$ 无关.

即 $K(s) = \langle V(t)V(t+s)\rangle$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, \tilde{K}(\omega)\, e^{i\omega s}$$

$$\Rightarrow \tilde{K}(\omega) = \frac{C}{2\pi} = \frac{2kTR}{2\pi} = \frac{kTR}{\pi}.$$

$$\therefore \overline{V^2} = \overline{V^2(t)} = K(0) = \int_{-\infty}^{+\infty}\tilde{K}(\omega)\, d\omega$$

$$= 2\int_0^{\infty}\tilde{K}(\omega)\, d\omega = \int_0^{\infty} 4\pi\, \underbrace{\tilde{K}(\nu)}_{\equiv S(\nu)}\, d\nu$$
$(\omega = 2\pi\nu)$

$\therefore S(\nu) = 4kTR$ 是电压的方均值谱密度.

请注意.

这个谱密度 (1) $\propto T$，是热噪声 (2) $\propto R$，起源于电阻热噪声. (3) $\langle\overline{V^2}\rangle \neq 0$，即 $\langle\overline{I^2}\rangle \neq 0$，(4) $S(\nu)$ 与 $\nu$ 无关，所以称之为 white noise. (类似于白光，各种频率成分一样多相同).

这种热噪声又称为 Johnson noise，$S(\nu) = 4kTR$ 称为 Nyquist 定理

## §8.8.6 Shot noise (散粒噪声)

另一种热噪声称为 shot noise. 由灯丝发射电子的过程的随机性时造成的噪声. (阴极)

* 电子的发射是完全随机的.
* 电子从发射到阳极时间极短，相当于一个瞬时电流.

设 $n(t)$ 为单位时间内发射的发射的电子数. $t$ 时刻发射一个电子引起的电流为 $i(t-t)$. $i(t-t)$ 在 $t-t$ 大时很快变成零. 积分时有人要考虑时间的，电子发射引起的电流是

$$I(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau\, n(\tau)\, G(t-\tau).$$

$\langle n\rangle$ 为平均值，则

$$\langle I(t)\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty}\langle n\rangle\, i(t-\tau)\, d\tau$$

$$= \bar{n}\int_{-\infty}^{+\infty} i(t-\tau)\, d\tau = \bar{n}\cdot e$$

($i(t-\tau) = \frac{dQ(t-\tau)}{d\tau}$ 对 $\tau$ 积分，$\because i(t-\tau)$ 集中在 $t$ 附近. $\therefore$ 积分后为一个电子的电荷)

$$\Delta I = I(t) - \langle I\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty}[n(\tau) - \langle n\rangle]\, i(t-\tau)\, d\tau$$

$$\langle(\Delta I)^2\rangle = \int d\tau\, d\tau' \langle\Delta n(\tau)\Delta n(\tau')\rangle\, i(t-\tau)\, i(t-\tau')$$

对 shot noise，各次发射都是随机的

$\therefore \langle\Delta n(\tau)\Delta n(\tau')\rangle \propto \delta(\tau-\tau')$

(严格地，$\langle\Delta n(\tau)\Delta n(\tau')\rangle = \langle n\rangle\,\delta(\tau-\tau')$ Poisson，$\langle n\rangle$ 可以理解为从一个大的容器中一个一个地分出来的 $n$ 个，$\langle\Delta n^2\rangle = \bar{n}$)

$$\langle(\Delta I)^2\rangle = \bar{n}\int_{-\infty}^{+\infty}|G(t-\tau)|^2\, d\tau = \bar{n}\int_{-\infty}^{+\infty}|G(t)|^2\, dt$$

(Campbell 定理

引入取法：

$$G(t) = \int S(\omega) e^{-i\omega t} d\omega$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |G(t)|^2 dt = 4\pi \int_0^{+\infty} |S(\omega)|^2 d\omega$$

$$\therefore \langle (\Delta I)^2 \rangle = 4\pi \bar{n} \int_0^{\infty} |S(\omega)|^2 d\omega .$$

对一个给定的仪器，例如放大器，$S(\omega)$ 只在给定的频段内不为0，$\therefore$

$$\langle (\Delta I)^2 \rangle = 4\pi \bar{n} |S(\omega)|^2 \Delta\omega .$$

另一方面，$S(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} G(t) e^{-i\omega t} dt$

若 $\omega t \ll 1$，$e^{-i\omega t} \approx 1$.

$$S(\omega) \approx \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} G(t)\, dt = \frac{e}{2\pi} .$$

$$\therefore \langle (\Delta I)^2 \rangle = \bar{n} e^2 \Delta\nu \qquad (\Delta\nu = 2\pi\Delta\omega) .$$

$$= 2\langle I \rangle \Delta\nu \qquad (\langle I \rangle = \bar{n} e .)$$

由于 $\langle I \rangle$，$\langle (\Delta I)^2 \rangle$ 和 $\Delta\nu$ 在实验中是确定的，可以用于测量 $e$. 在分析涨落过程中，shot noise 中发射带电粒子是 quasiparticle，所以在 $e$ 都应用 $e^*$ 代替，可以测量分数电荷.

## §8.9 主方程和福克-普朗克方程

### §8.9.1 Master eq. ~~and Fokker-Planck eq.~~

主方程是分布函数满足的一般性方程. Generally，这是一个很复杂的问题. 这里我们只研究 Markov 过程中的主方程. Markov 过程是指体系在 $t$ 时刻的概率只与体系在 $t$ 时刻最邻近的前一时刻的情况有关，而更早的记忆性质都没有影响. 例如，布朗运动中的速度 $u(t)$，Johnson noise 中的电流 $I(t)$.

设 $x(t)$ 为随机变量 ($u(t)$, $I(t)$, $\cdots$)，$P_1(x_1,t_1)$ 表示 $x$ 在 $t_1$ 时刻取 $x_1$ 值的几率. $P_2(x_1,t_1;x_2t_2)$ 为 $x$ 在 $t_1$ 时刻取值 $x_1$，在 $t_2$ 取 $x_2$ 的联合几率，$\cdots$，$P_n(x_1t_1,\cdots,x_nt_n)$. 条件几率 $P_{1/1}(x_1,t_1|x_2,t_2)$ 为给定 $x$ 在 $t_1$ 时刻的值为 $x_1$ 的条件下，在 $t_2$ 时刻取值为 $x_2$ 的几率. $P_{k|l}(x_1t_1;\cdots;x_kt_k|x_{k+1}t_{k+1}\cdots x_{k+l}t_{k+l})$ 为 $x$ 在 $t_i$ ($1\le i\le k$) 时取值 $x_i$ 的条件下，在 $t_{k+j}$ ($1\le j\le l$) 时刻取值 $x_{k+j}$ 的几率.

(i) $\int P_1(x_1,t_1) = 1$.

(ii) $\int P_n(x_1,t_1;\cdots x_n,t_n)\, dx_n = P_{n-1}(x_1,t_1;\cdots;x_{n-1},t_{n-1})$

(iii) 体系稳定时，$P_n(\{x_i;t_i\})$ 与时间无关，$P_n(\{x_i,t_i+\tau\}) = P_n(\{x_i,t_i\})$.

(iv) $P_1(x_1,t_1)\, P_{1/1}(x_1,t_1|x_2t_2) = P_2(x_1t_1;x_2t_2)$.

(v) $\int P_{1/1}(x_1,t_1|x_2t_2)\, dx_2 = 1$.

证：~~(i) $P_2(x_1t_1)$~~

$$\int\int P_1(x_1,t_1) P_{1/1}(x_1,t_1|x_2,t_2)\, dx_1\, dx_2$$

$$= \int\int P_2(x_1t_1;x_2t_2)\, dx_1 \overset{dx_2}{=} \int P_2(x_2,t_2)\, dx_2 = 1$$

$$= \int P_1(x_1,t_1)\, dx_1$$

$$\int P(x_1,t_1)\left[\int dx_2\, P_{1/1}(x_1,t_1|x_2t_2)\right] dx_1$$

由以上性质，可以证

$$P_3(x_1t_1;x_2t_2;x_3t_3)$$

$$= P_2(x_1,t_1;x_2t_2)\, P_{2/1}(x_1,t_1;x_2t_2|x_3t_3)$$

$$= P_1(x_1t_1)\, P_{1/1}(x_1,t_1|x_2t_2)\, P_{1/1}(x_2t_2|x_3t_3)$$

我们用对力学语言来理解一下：（见后面的例子）

$$P_1(x_1t_1) \equiv |\psi_1(x_1,t_1)|^2$$

$$P_2(x_1,t_1;x_2,t_2) = |\psi_2(x_1,t_1;x_2t_2)|^2 \cdots$$

条件几率：$P_{1/1}(x_1t_1|x_2t_2)$ 可以理解为以 ~~$|\psi(x_1,t_1)\rangle$ 为初态~~ ~~$|i\rangle = |\psi_i(x_1,t_1)\rangle$，末态 $|f\rangle = |\psi_f(x_2,t_2)\rangle$ 初态为 $|x_1t_1\rangle$，末态为 $|x_2t_2\rangle$~~

$$P_{1/1}(x_1,t_1;x_2t_2) = \left|U(x_2t_2;x_1t_1)\,\psi_1(x_1,t_1)\right|^2 \propto \left|\psi_1(x_2,t_2)\right|^2$$

$U(x_2,t_2;x_1,t_1)$ 是从 $|\psi_1(x_1,t_1)\rangle$ 到 $|\psi_1(x_2,t_2)\rangle$ 的演化算符.

这样，我们就很容易理解性质 (i) – (v).

~~由以上性质，可以证~~

$$P_3(x_1t_1;x_2t_2;x_3t_3)$$

$$= P_2(x_1,t_1;x_2t_2)\, P_{2/1}(x_1,t_1;x_2t_2|x_3t_3)$$

$$= P_1(x_1t_1)\, P_{1/1}(x_1,t_1|x_2t_2)\, P_{1/1}(x_2t_2|x_3t_3) .$$

设 $t_1 < t_2 < t_3$，而也有 $\int dx_2$

$$P_2(x_1t_1;x_3t_3) = P_1(x_1t_1)\int dx_2\, P_{1/1}(x_1,t_1|x_2t_2)\, P_{1/1}(x_2t_2;x_3t_3)$$

以上定义的条件概率适用于非Markov过程，∵ $P_{k/l}(x_1t_1,\cdots,x_kt_k|x_{k+1}t_{k+1},\cdots)$ 表明 $t_{k+1},\cdots,t_{k+l}$ 时刻的状态与 $t_1,\cdots,t_k$ 时刻的状态有关.

对于Markov过程：

$$P_{n-1/1}(x_1t_1;\cdots;x_{n-1}t_{n-1}/x_nt_n)$$
$$=P_{1/1}(x_{n-1}t_{n-1}|x_nt_n)$$

，即 $t_n$ 时刻的状态只与 $t_{n-1}$ 时刻有关. 即一个Markov过程只有 $P_1(x_1t_1)$ 和 $P_{1/1}(x_1t_1|x_2t_2)$ 两个概率决定.

$$P_3(x_1t_1;x_2t_2;x_3t_3)$$
$$=\underbrace{P_2(x_1t_1;x_2t_2)}_{\parallel}\underbrace{P_{2/1}(x_1t_1;x_2t_2|x_3t_3)}_{\parallel}$$
$$=P_1(x_1t_1)P_{1/1}(x_1t_1;x_2t_2)\,P_{1/1}(x_2t_2|x_3t_3).$$

∴ 在Markov过程中，可以省略角标.

设 $t_1<t_2<t_3$，两端 $dx_2$ 积分

$$\frac{P_2(x_1t_1;x_3t_3)}{P_1(x_1t_1)}=\frac{P_1(x_1t_1)}{P_1(x_1t_1)}\int dx_2\,P_{1/1}(x_1t_1;x_2t_2)P_{1/1}(x_2t_2;x_3t_3)$$
$$\parallel$$
$$P_{1/1}(x_1t_1;x_3t_3)=\int dx_2\,P_{1/1}(x_1t_1;x_2t_2)P_{1/1}(x_2t_2;x_3t_3)$$

Markov过程中的 Smoluchowski–Chapmann–Kolomogorov 方程.

定义Markov chain，我们来看 $P_1(x,t)$ 随时间的变化. ~~因此，在Markov~~

$$\cancel{\frac{\partial P(x,t)}{\partial t}=\lim_{\tau\to0}\frac{P(x,t+\tau)-P(x,t)}{\tau}}$$
$$\cancel{\frac{\partial P(x_2,t)}{\partial t}=\lim_{\tau\to0}\frac{1}{\tau}\int P(x_1,t)}$$

由 取 $t_2=t+\tau$，$t_1=t$，由性质(iv)，

$$P(x_2,t+\tau)=\int P(x,t)P(x+|x_2,t+\tau)\,dx$$

$$\cancel{\Rightarrow\ \frac{\partial P(x_2,t)}{\partial t}=\int P(x,t)\frac{\partial}{\partial t}P(x,t)}$$

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t}=\lim_{\tau\to0}\frac{P(x,t+\tau)-P(x,t)}{\tau}$$
$$\frac{\partial P(x_2,t)}{\partial t}=\lim_{\tau\to0}\frac{1}{\tau}\int P(x,t)\left[P(x,t|x_2,t+\tau)-P(x,t|x_2,t)\right]$$

又 $\tau=0$，$P(x_2,t)=\int P(x,t)P(x+|x_2,t)\,dx$

$$\Rightarrow\ P(x+|x't)=\delta(x-x').$$

记 $W(x_1,x_2)$ 为 $t\to t+\tau$ time interval，$x$ 取值从 $x_1$ 到 $x_2$ 的跃迁中单位时间的跃迁概率密度.

∴ 则 $\tau\int W(x_1,x)\,dx$ 是 $\tau$ 时间内 ~~$x\to x_1$~~

$x_1\to x$ 其他取值的概率. $\left[1-\tau\int W(x_1,x)\,dx\right]$ 则是不发生跃迁的概率.

~~∴ $\left[1-\tau\int W(x_1,x)\,dx\right]\delta(x_1,x_2)$ 是不跃迁到 $x_2$ 的概率. 跃迁到 $x_2$ 的概率是 $\tau W(x_1,x_2)$.~~

$\left[1-\tau\int W(x_1,x)\,dx\right]\delta(x_1-x_2)$ 是不发生到其他 $x_1$ 值，停留在 $x_2=x_1$ 的概率，与 $\tau W(x_1,x_2)$ 相加，为 $x_1=x_2$ 和 $x_1\neq x_2$ 的概率之和.

$$P(x_1,t|x_2,t+\tau)=\left[1-\tau\int W(x_1,x)\,dx\right]\delta(x_1-x_2)+W(x_1,x_2)\tau$$
$$=\delta(x_1-x_2)-\tau\int W(x_1,x)\,dx\cdot\delta(x_1-x_2)+W(x_1,x_2)\tau.$$

代入 $\frac{\partial P(x_2,t)}{\partial t}=\frac{1}{\tau}\Big[\int P(x_1,t)\delta(x_1-x_2)\,dx_1$

$$-P(x_2,t)\tau\int W(x_1,x)\,dx\,\delta(x_1-x_2)\,dx_1+\tau\int P(x_1,t)W(x_1,x_2)$$
$$-\int P(x_1,t)\delta(x_1-x_2)\,dx_1\Big]$$
$$=\int P(x_1,t)W(x_1,x_2)\,dx_1-\int P(x_2,t)W(x_2,x_1)\,dx_1$$
$$=\int\left[W(x_1,x_2)P(x_1,t)-P(x_2,t)W(x_2,x_1)\right]dx.$$

Master eq.

主方程的第一项表示从其他位跃迁到 $x_2$ 的概率密度；第二项表示从 $x_2$ 跃迁到其它的概率密度. 在概率中，没有因跃迁而分的手机制，也未涉及手段是对还是经典. 是普适的.

下面举一对力学的例子：对于孤立系统. (F. Schwabl Stat. Mech. §10.4)

密度矩阵：$\rho(t)=\sum_i w_i(t)|i\rangle\langle i|$.

$H=H_0+V$，$H_0|i\rangle=E_i|i\rangle$. ~~$E_i$是本征~~

$F|i\rangle=F_i|i\rangle$ 是守恒量. $V$ 是微扰哈密顿.

$U(\tau)$ 是时间演化算符

$$\rho(t+\tau)=\sum_i w_i(t)U(\tau)|i\rangle\langle i|U^\dagger(\tau)\quad\left(\sum_j|j\rangle\langle j|=1\right)$$
$$=\sum_i\sum_{j,k}w_i(t)|j\rangle\langle j|U(\tau)|i\rangle\langle i|U^\dagger|k\rangle\langle k|$$
$$=\sum_i\sum_{j,k}w_i(t)|j\rangle\langle k|U_{ji}(\tau)U^*_{ki}(\tau)$$

设 $U_{ji}(\tau)\doteq\langle j|U(\tau)|i\rangle$

取随机相近似，即忽略非对角项贡献，

$$\rho(t+\tau)\approx\sum_i\sum_j w_i(t)|j\rangle\langle j|U_{ji}(\tau)U^*_{ji}(\tau).$$

$$\equiv \sum_j W_j(t+\tau)\,|j\rangle\langle j|.$$

即 $W_j(t+\tau) = \sum_i W_i(t)\,|U_{ji}(\tau)|^2$.

$$\therefore\ W_j(t+\tau) - W_j(t) = \sum_i \left(W_i(t) - W_j(t)\right)|U_{ji}(\tau)|^2$$

$\left(\because \sum_i |U_{ji}(\tau)|^2 = 1\right)$ ($i=j$, $|U_{ji}(\tau)|^2$ 出现在后面.)

而 $|U_{ji}|^2_{j\neq i}$，用微扰论，(Fermi Golden rule)

$$|U_{ji}|^2 = \frac{1}{\hbar^2}\left(\frac{\sin\omega_{ji}\tau/2}{\omega_{ji}/2}\right)^2 |\langle j|V|i\rangle|^2$$

$$\simeq \tau\frac{2\pi}{\hbar}\,\delta(E_i - E_j)\,|\langle j|V|i\rangle|^2$$

$\omega_{ji} = (E_i - E_j)/\hbar$. ($\cancel{E_i - E_j/\hbar \gg \frac{1}{\tau}}$)

($\simeq (E_i - E_j)\tau \ll 1$. $\tau \gg 1/\Delta E$ $\Delta E$ 是带宽)

即 $$\left.\frac{W_j(t+\tau) - W_j(t)}{\tau}\right|_{\tau\to 0} \equiv \frac{dW_j(t)}{dt}$$

$$\| $$

$$\sum_i \left(W_i(t) - W_j(t)\right)\frac{2\pi}{\hbar}\,\delta(E_i - E_j)\,|\langle j|V|i\rangle|^2.$$

这里 $\sum_i$ 表示对 $E_i$ 和 $F_i$ 求和.

$$\sum_{E_i} \to \int dE_i\, n(E_i). \qquad n(E_i) - \text{DOE}$$

则 $$\frac{dW_{E_iF_i}(t)}{dt} = \sum_{F_i}\left(W_{E_jF_j} - W_{E_iF_i}\right)\underbrace{\left(\frac{2\pi}{\hbar}\,n(E_i)\,|\langle E_jF_j|V|E_iF_i\rangle|^2\right)}_{\cancel{P_{E_jF_j\to E_iF_i}}\ \equiv\ P_{E_j}(F_j,F_i)}.$$

这是 Forkker–Planck eq.

另一个例子是 $x$ 可以连续取值，$W(x',x)$ 是随 $|x'-x|$ 在 $\infty$ 很快衰减的函数. 取 $\xi = x^0 - x'$ 是小的，$W(x',x) = \cancel{W(x^0-\xi, x')}$

$$= W\left(\frac{x'+x}{2}, x^0 - x'\right) \approx W(x', -\xi).$$

于是 $$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \int\left[W(x',x)\,P(x',t) - W(x,x')\,P(x,t)\right]dx$$

$$= \int\left[W(x-\xi,\xi)\,P(x-\xi,t) - W(x,-\xi)\,P(x,t)\right]d\xi$$

展开 $$W(x-\xi,\xi)\,P(x-\xi,t) = W(x,\xi)\,P(x,t) - \xi\frac{\partial}{\partial x}\left[W(x,\xi)\,P(x,t)\right] + \frac{1}{2}\xi^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left[W(x,\xi)\,P(x,t)\right] + \cdots$$

得:

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \int_{-\infty}^{+\infty} \cancel{W(x,\xi)\,P(x,t)}\,d\xi$$

$$- \int \xi\frac{\partial}{\partial x}\left[W(x,\xi)\,P(x,t)\right]d\xi + \frac{1}{2}\int \xi^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left[W(x,\xi)\,P(x,t)\right]d\xi$$

$$- \int_{-\infty}^{+\infty} W(x,-\xi)\,P(x,t)\,d\xi$$

$$\| $$

$$- \int_{+\infty}^{-\infty} \cancel{W(x,\xi')\,P(x,t)}\,d(-\xi')$$

$$\therefore\ \frac{\partial P(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}\left[\alpha_1(x)\,P(x,t)\right] = \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\alpha_2(x)\,P(x,t)\right)$$

$\left(\alpha_n(x) = \int \xi^n W(x,\xi)\,d\xi. \text{ — } n\text{ 阶矩}.\right)$

Forkker–Planck eq.

如果 $\alpha_1(x) = 0$，$\alpha_2(x) = \text{const}$. 则 F-P 方程相当于 ~~扩散方程~~ Brownian motion 的扩散方程.

1

# 第九章 统计物理中计算方法简介

- Numerical Simulation in Statistical Physics, Pascal Viot
  http://www.lptmc.jussieu.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

2

## Outline

- 本章引言
- 分子动力学简介
- 经典Monte Carlo 方法
- 量子 Monte Carlo方法

3

## 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。

4

## 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。

5

## 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-Fork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

6

# 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统
- 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）

7

# 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。

8

# 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

$$H\psi(R,r) = E\psi(R,r)$$

9

# 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

$$(H_e+V_{NN})\psi_e(R,r) = E_e\psi_e(R,r)\ (1)$$

- $V_{NN}$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）

10

# 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.

11

# 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$10000^{1/3}$＝21～22。
- 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

12

# 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

$$u(r) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]$$

- $\sigma$是分子直径，$\varepsilon$是微观能量scale，则系统的特征时间为

$$\tau = \sigma\sqrt{\frac{m}{\epsilon}}$$

13

# 分子动力学简介

- 对分子气体$\tau$～$10^{-14}$ sec，例如，氩气

$$\sigma = 3\text{Å},\ m = 6.63.10^{-23}kg \text{ and } \epsilon = 1.64.10^{-20}J,$$
$$\tau = 2.8.10^{-14}s$$

- 解牛顿运动方程，对微分方程的积分step应比τ小得多， 如$\Delta t=10^{-15}$sec.
- 在一次simulation run中，总的时间steps为$10^4$～$10^7$. 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

14

# 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。

15

# 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 $r_c$

$$u^{trunc}(r) = \begin{cases} u(r) - u(r_c) & r < r_c \\ 0 & r \geq r_c. \end{cases}$$

16

# 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。

17

# 分子动力学简介

- 考虑N个全同粒子，$\mathbf{r}=(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_N)$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$O(\Delta t^4)$,

$$\mathbf{r}(t+\Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{f}(\mathbf{r}(t))}{2m}(\Delta t)^2 + \frac{d^3\mathbf{r}}{dt^3}(\Delta t)^3 + \mathcal{O}((\Delta t)^4)$$

$$\mathbf{r}(t+\Delta t) + \mathbf{r}(t-\Delta t) = 2\mathbf{r}(t) + \frac{\mathbf{f}(\mathbf{r}(t))}{m}(\Delta t)^2 + \mathcal{O}((\Delta t)^4).$$

18

# 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$\Delta t N_t$。

19

# 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？

20

# 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

$$\mathbf{v}(t+\Delta t/2) = \frac{\mathbf{r}(t+\Delta t) - \mathbf{r}(t)}{\Delta t},$$
$$\mathbf{v}(t-\Delta t/2) = \frac{\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t-\Delta t)}{\Delta t},$$

- 为什么是Δt/2?

$$\mathbf{r}(t+\Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t+\Delta t/2)\Delta t$$

$$\mathbf{r}(t-\Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t-\Delta t/2)\Delta t.$$

21

# 分子动力学简介

- 用 $\mathbf{r}(t+\Delta t) + \mathbf{r}(t-\Delta t)$ 有

$$\boxed{\mathbf{v}(t+\Delta t/2) = \mathbf{v}(t-\Delta t/2) + \frac{\mathbf{f}(t)}{m}\Delta t + \mathcal{O}((\Delta t)^3).}$$

- 所以，velocities are calculated on half-integer time intervals, and positions are obtained on integer time intervals

22

# 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）

23

# 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 $$\frac{\partial f^{(N)}(\mathbf{r}^N,\mathbf{p}^N,t)}{\partial t} = -i\mathcal{L}f^{(N)}$$

$$\mathcal{L} = i\{H_N,\ \} = \sum_{i=1}^{N}\left(\left(\frac{\partial \mathcal{H}_N}{\partial \mathbf{r}_i}\right)\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} - \left(\frac{\partial \mathcal{H}_N}{\partial \mathbf{p}_i}\right)\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i}\right)$$

- 形式解

$$f^{(N)}(\mathbf{r}^N,\mathbf{p}^N,t) = \exp(-i\mathcal{L}t)f^{(N)}(\mathbf{r}^N,\mathbf{p}^N,0).$$

24

# 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 $\mathcal{L} = \mathcal{L}_r + \mathcal{L}_p$

$$i\mathcal{L}_r = \sum_i \frac{d\mathbf{r}_i}{dt}\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \quad i\mathcal{L}_p = \sum_i \frac{d\mathbf{p}_i}{dt}\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i}$$

25

# 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

$$A(\mathbf{r}^N(t),\mathbf{p}^N(t)) = A(\mathbf{r}^N(0),\mathbf{p}^N(0)) + i\mathcal{L}_r^0 A(\mathbf{r}^N(0),\mathbf{p}^N(0)) + \frac{(i\mathcal{L}_r^0)^2}{2!}A(\mathbf{r}^N(0),\mathbf{p}^N(0)) + \ldots$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty}\sum_i \frac{\left(\frac{d\mathbf{r}_i}{dt}(0)t\right)^n}{n!}\left(\frac{\partial^n}{\partial \mathbf{r}_i^n}\right)A(\mathbf{r}(0),\mathbf{p}(0))$$

26

# 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”

27

# 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 ( $\exp(\mathcal{L}t) \neq \exp(\mathcal{L}_r t)\exp(\mathcal{L}_p t)$)

$$\exp(B+C) = \lim_{P\to\infty}\left(\exp\left(\frac{B}{2P}\right)\exp\left(\frac{C}{P}\right)\exp\left(\frac{B}{2P}\right)\right)^P.$$

- For a finite P

$$\exp(B+C) = \left(\exp\left(\frac{B}{2P}\right)\exp\left(\frac{C}{P}\right)\exp\left(\frac{B}{2P}\right)\right)^P \exp\left(\mathcal{O}\left(\frac{1}{P^2}\right)\right)$$

28

# 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

29

# 分子动力学简介

- By definition, 指数算子的作用

$$e^{i\mathcal{L}_p\Delta t/2}A\left(\mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0)\right) = A\left(\mathbf{r}^N(0), \left(\mathbf{p}(0) + \frac{\Delta t}{2}\frac{d\mathbf{p}(0)}{dt}\right)^N\right)$$

$$e^{i\mathcal{L}_r\Delta t}A\left(\mathbf{r}^N(0), \left(\mathbf{p}(0) + \frac{\Delta t}{2}\frac{d\mathbf{p}(0)}{dt}\right)^N\right) = A\left(\left(\mathbf{r}(0) + \Delta t\frac{d\mathbf{r}(\frac{\Delta t}{2})}{dt}\right)^N, \left(\mathbf{p}(0) + \frac{\Delta t}{2}\frac{d\mathbf{p}(0)}{dt}\right)^N\right)$$

30

# 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A(**r**$^N$(0),**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

$$\mathbf{p}(\Delta t)=\mathbf{p}(0)+\frac{\Delta t}{2}(\mathbf{f}(\mathbf{r}(0))+\mathbf{f}(\mathbf{r}(\Delta t)))$$
$$\mathbf{r}(\Delta t)=\mathbf{r}(0)+\Delta t\frac{d\mathbf{r}(\Delta t/2)}{dt}$$

# 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sympletic algorithm.
- Sympletic form:$\omega=\Sigma_i dp_i\wedge dq_i$ 在幺正变换下不变。

31

# 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

32

# 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 $2^{100}$~$10^{30}$. 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”。

33

## 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。



## 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

$$I_{N_r} = \frac{(b-a)}{N_r}\sum_{i=1}^{N_r} f(x_i).$$



## 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



## 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

$$I = \int_a^b du \frac{f(x(u))}{w(x(u))},$$

- Randomly

$$I \simeq \frac{(b-a)}{N_r}\sum_{i=1}^{N_r} \frac{f(x(u_i))}{w(x(u_i))}$$

- 方差是

$$\sigma^2 = \frac{1}{N_r}\left(\left\langle\left(\frac{f(x(u))}{w(x(u))}\right)^2\right\rangle - \left\langle\frac{f(x(u))}{w(x(u))}\right\rangle^2\right)$$

## 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

$$\langle A\rangle = \frac{\sum_i A_i \exp(-\beta U_i)}{Z}. \quad = \Sigma_i A_i p_i$$

$$p_i = \frac{\exp(-\beta U_i)}{Z} \qquad p_i \text{ is strictly positive and } \sum_i p_i = 1$$

- 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。



## 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.

$$p(i,t+dt) = p(i,t) + \sum_j (W(j\to i)P(j,t) - W(i\to j)p(i,t))\,dt$$

W(i➔j)dt是条件几率或转移几率。



## 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) = $\delta_{i0,i}$, 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

$$\sum_j W(j\to i)p_{eq}(j) = p_{eq}(i)\sum_j W(i\to j)$$

- 一个简单的解是（细致平衡条件）

$$W(j\to i)p_{eq}(j) = W(i\to j)p_{eq}(i)$$



## 蒙特卡罗方法：对平衡体系的马尔可夫链取样

- 等价地

$$\frac{W(i\to j)}{W(j\to i)} = \frac{p_{eq}(j)}{p_{eq}(i)} = \exp(-\beta(U(j)-U(i))).$$

$W(i\to j)$ 与partition function无关，而只与Boltzmann因子有关。

## 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 $\alpha(i \to j)$ 随机地得到一个新的configuration j.

（2）This new configuration is accepted with a probability $\Pi$ (i➔ j).

- Thus

$$W(i \to j) = \alpha(i \to j)\Pi(i \to j).$$



## 蒙特卡罗方法：Metropolis algorithm

- Originally, Metropolis et al 等选择

$$\alpha(i \to j) = \alpha(j \to i)$$

- Then $$\frac{\Pi(i \to j)}{\Pi(j \to i)} = \exp(-\beta(U(j) - U(i)))$$

- 一个特解是

$$\Pi(i \to j) = \begin{cases} \exp(-\beta(U(j) - U(i))) & \text{if } U(j) > U(i) \\ 1 & \text{if } U(j) \le U(i) \end{cases}$$

- 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）。



## 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。

$$\langle A \rangle \simeq \frac{1}{N_r} \sum_i^{N_r} A_i$$



## 蒙特卡罗方法：Ising model

- Two-dimensional Ising model with $S_i = \pm 1$

$$\mathcal{H} = -J \sum_{<i,j>}^{N} S_i S_j - H \sum_{i=1}^{N} S_i$$

- Periodic boundary condition: two-dimensional lattice torus

# 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

# 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$U_{new}<U_{old}$, 接受这个新构型
- 若$U_{new}>U_{old}$，产生一个随机数r（在0和1之间）, 若$r<\exp[-\beta(U_{new}-U_{old})]$，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。

$$\langle A\rangle \simeq \frac{1}{N_r}\sum_i^{N_r} A_i$$



# 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。





# 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 $$g(r)\sim\frac{\exp(-r/\xi)}{r^{d-2+\eta}},$$

关联长度 $$\xi\sim|t|^{-\nu},$$



## 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

$$\alpha+2\beta+\gamma=2.$$ $$\beta\delta=\beta+\gamma.$$

$$2-\alpha=d\nu,$$ $$\gamma=(2-\eta)\nu.$$



## 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/ℓ的系统的热力学量 for t $\ell^{y_t}$ 和 h $\ell^{y_h}$的关系一样的。
- 在相变点附近

$$f_s(t,h,\ldots L^{-1})=l^{-d}f_s(tl^{y_t},hl^{y_h},\ldots,(l/L)^{-1})$$

- 对零场(h=0)比热

$$c_v(t,L^{-1})=|t|^{-\alpha}F_c^{\pm}(|t|^{-\nu}/L)$$



## 相变和蒙特卡罗模拟

- 由于是finite size, t趋于0时，无发散，要求

$$F_c^{\pm}(|t|^{-\nu}/L))=(|t|^{-\nu}/L)^{-\kappa}D^{\pm}(Lt^{\nu})$$

with $D^{\pm}(0)$ finite $\qquad \kappa=\alpha/\nu$

- 所以

$$c_v(t,L^{-1})=L^{\alpha/\nu}D(L|t|^{\nu}).$$

# 相变和蒙特卡罗模拟

- Monte Carlo simulation for finite systems

# 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

$$C_v(T_c(L), L^{-1}) \sim L^{\alpha/\nu}$$



# 相变和蒙特卡罗模拟

- The absolution value of magnetization, the isothermal susceptibility, the second susceptibility, Binder's parameter are defined by

$$\langle |m| \rangle = \frac{1}{N} \langle | \sum_{i-1}^{N} S_i | \rangle$$

$$k_B T \chi = N(\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2).$$

$$k_B T \chi' = N(\langle m^2 \rangle - \langle |m| \rangle^2)$$

$$U = 1 - \frac{\langle m^4 \rangle}{3 \langle m^2 \rangle^2}$$



# 相变和蒙特卡罗模拟

- The scaling laws are

$$\langle |m(t, 0, L^{-1})| \rangle = L^{-\beta/\nu} F_m^{\pm}(tL^{1/\nu})$$
$$k_B T \chi(t, 0, L^{-1}) = L^{\gamma/\nu} F_\chi^{\pm}(tL^{1/\nu})$$
$$k_B T \chi'(t, 0, L^{-1}) = L^{\gamma/\nu} F_{\chi'}^{\pm}(tL^{1/\nu})$$
$$U(t, 0, L^{-1}) = F_U^{\pm}(tL^{1/\nu})$$

## 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？



## 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$\tau$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=2~5。

$$\xi \sim |t|^{-\nu} \quad \sim |t|^{-\nu z}$$

- For finite system, $\tau \sim L^z;$ 随L变大，算法失效。这称为临界慢化





## 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

# 变分蒙特卡罗

参考书：Morten Hjorth-Jensen， Computational Physics

http://vdisk.weibo.com/s/DdqkzLldy1Rb



# 变分蒙特卡罗

- 量子力学问题。猜一个带参数的波函数，（如$\alpha$），能量期待值：

$$\langle \widehat{\mathbf{H}} \rangle = \frac{\int d\mathbf{R}\Psi^*(\mathbf{R})H(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{R})}{\int d\mathbf{R}\Psi^*(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{R})} = \int P(\mathbf{R};\alpha)\widehat{\mathbf{E}}_L(\mathbf{R};\alpha)d\mathbf{R}.$$

$$P(\mathbf{R};\alpha) = \frac{|\psi_T(\mathbf{R};\alpha)|^2}{\int |\psi_T(\mathbf{R};\alpha)|^2 d\mathbf{R}}.$$

$$\widehat{\mathbf{E}}_L(\mathbf{R};\alpha) = \frac{1}{\psi_T(\mathbf{R};\alpha)}\widehat{\mathbf{H}}\psi_T(\mathbf{R};\alpha)$$



# 变分蒙特卡罗

- 我们用MC来计算积分：用P(R,$\alpha$)作为抽样的几率，得到configurations

$$\langle \widehat{\mathbf{E}}_L \rangle = \int P(\mathbf{R})\widehat{\mathbf{E}}_L(\mathbf{R})d\mathbf{R} \approx \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} E_L(x_i),$$

$$\langle \widehat{\mathbf{E}}_L^2 \rangle = \int P(\mathbf{R})\widehat{\mathbf{E}}_L^2(\mathbf{R})d\mathbf{R} \approx \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} E_L^2(x_i).$$

- 对不同的$\alpha$, 计算积分，找能量的minimum, 就是变分过程。



# 变分蒙特卡罗

- 一维谐振子（自然单位）精确基态

$$H = -\frac{d^2}{dx^2} + x^2, \qquad \Psi_0(x) = \frac{1}{\pi^{1/4}}e^{-x^2/2} \qquad E_0 = 1$$

- 猜变分波函数是

$$\Psi_T(x) = \frac{\sqrt{\alpha}}{\pi^{1/4}}e^{-x^2\alpha^2/2},$$

$$E_L(x) = \alpha^2 + x^2(1-\alpha^4),$$

## 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

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2\alpha^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^2}}, \qquad \langle E_L\rangle = \frac{\alpha^2}{2} + \frac{1}{2\alpha^2}. \qquad \sigma^2 = \frac{(\alpha^4-1)^2}{2\alpha^4}.$$

- Exactly, $\alpha$=1是minimal,与精确解一致。



## 变分蒙特卡罗

- 我们也可用MC来计算积分：用P(R,$\alpha$)作为抽样的几率，得到configurations

$$\langle \widehat{\mathbf{E}}_L\rangle = \int P(\mathbf{R})\widehat{\mathbf{E}}_L(\mathbf{R})d\mathbf{R} \approx \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} E_L(x_i),$$

$$\langle \widehat{\mathbf{E}}_L^2\rangle = \int P(\mathbf{R})\widehat{\mathbf{E}}_L^2(\mathbf{R})d\mathbf{R} \approx \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} E_L^2(x_i).$$

- 对不同的$\alpha$, 计算积分，找能量的minimum, 就是变分过程。



## 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：

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{r}$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_{\mathrm{e}} - \mathbf{r}_{\mathrm{p}}$$

$$m = m_{\mathrm{e}} m_{\mathrm{p}}/(m_{\mathrm{e}} - m_{\mathrm{p}})$$



## 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

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} + \frac{2}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\right] - \frac{e^2}{r}$$

- 问题是精确可解的：

$$E_0 = -\frac{e^2}{2a_0}, \qquad \psi_0(r) \sim e^{-r/a_0} \qquad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$$

# 变分蒙特卡罗

- 变分计算： trial ground state wave function

$$\psi_{\mathrm{T},\alpha}(r) = e^{-\alpha r}$$

- Local energy: (自然单位)

$$E_{\mathrm{L}}(r) = \frac{1}{\psi_{\mathrm{T},\alpha}} H \psi_{\mathrm{T},\alpha}(r) = -\frac{1}{2}\left[\alpha^2 - \frac{2\alpha}{r}\right] - \frac{1}{r}$$

- 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。



# 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）

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$



# 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

$$E_0 = -\frac{Z^2}{2}, \qquad \psi_0 \sim e^{-Zr}$$

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \sim e^{-2r_1} e^{-2r_2}$$

- 取变分波函数为

$$\Psi_{\mathrm{T},\alpha} = e^{-\alpha r_1} e^{-\alpha r_2}$$



# 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。

# 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 a=27/16, $E_0$=-2.8477. Much better!电子间的排斥相互作用lowers ground state energy.



# 变分蒙特卡罗

- 更好的变分波函数： Pade-Jastrow wave function （加一个Jastrow factor)

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = e^{-2r_1} e^{-2r_2} e^{\frac{r_{12}}{2(1+\alpha r_{12})}}$$

$$E_{\mathrm{L}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -4 + \frac{\alpha}{(1+\alpha r_{12})} + \frac{\alpha}{(1+\alpha r_{12})^2} + \frac{\alpha}{(1+\alpha r_{12})^3} - \frac{1}{4(1+\alpha r_{12})^4} + \frac{\hat{\mathbf{r}_{12}} \cdot (\hat{\mathbf{r}_1} - \hat{\mathbf{r}_2})}{(1+\alpha r_{12})^2} .$$

- 这时，解析求积分就难点了，但用MC做变分，难度并不增加。



# 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





# 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 $\alpha$ and $\beta$ are具有确定电子自旋构型。例如，两个sets

$$\{R_1, ..., R_{N_e/2}\} \text{ and } \{R'_1, ..., R'_{N_e/2}\}$$

这两个sets的交就是double occupied sites

$$\{R_1, ..., R_{N_e/2}\} \cap \{R'_1, ..., R'_{N_e/2}\} = \{R_1^d, ..., R_D^d\}$$

# 变分蒙特卡罗

- The state | $\alpha$> is given by

$$|\alpha\rangle = c^\dagger_{R_1,\uparrow}\cdots c^\dagger_{R_{N_e/2},\uparrow} c^\dagger_{R'_1,\downarrow}\cdots c^\dagger_{R'_{N_e/2},\downarrow}|0\rangle$$

- 重写<O>

$$\sum_\alpha\left(\sum_\beta \frac{\langle\alpha|O|\beta\rangle\langle\beta|\psi\rangle}{\langle\alpha|\psi\rangle}\right)\frac{|\langle\psi|\alpha\rangle|^2}{\langle\psi|\psi\rangle} = \sum_\alpha f(\alpha)\rho(\alpha)$$

$$f(\alpha) = \sum_\beta \frac{\langle\alpha|O|\beta\rangle\langle\beta|\psi\rangle}{\langle\alpha|\psi\rangle},\ \rho(\alpha) = \frac{|\langle\psi|\alpha\rangle|^2}{\langle\psi|\psi\rangle}$$

$$\rho(\alpha) \geq 0, \qquad \sum_\alpha \rho(\alpha) = 1.$$



# 变分蒙特卡罗

- 对这样一个系统，在电子构型空间sample | $\alpha$>态，做Metropolis algorithm，就可以算出<O>.
- The error bars are given by

$$\sqrt{\frac{1}{N_r-1}\sum_{l=1}^{N_r}(\langle O\rangle_l - \overline{\langle O\rangle})^2}$$



# 变分蒙特卡罗

- There is a given expression of | $\psi$> with several free parameters. For example, | $\psi$> is a d-wave pairing state with gap parameters $\Delta_d$。It can also be a generalized pairing wave function with $\Delta_d$ 和antiferromagnetic order parameter $\Delta_{ad}$.（用于Hubbard model 或t-J model,见参考文献 arXiv 0707.1020).
- 变化$\Delta_d$和 $\Delta_{ad}$，用MC，可以画出E($\Delta_d$, $\Delta_{ad}$)。这样，就可以确定supercond-AF相图.



# 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。

$$\frac{\partial\psi}{\partial\tau} = -\widehat{\mathbf{H}}\psi,$$

## 扩散蒙特卡罗

- 用一组本征态展开

$$\psi = \sum_i^{\infty} c_i \phi_i, \quad \widehat{\mathbf{H}}\phi_i = \epsilon_i \phi_i,$$

- 形式解 $\psi(\tau_1 + \delta\tau) = e^{-\widehat{\mathbf{H}}\delta\tau}\psi(\tau_1)$

$$\psi(\delta\tau) = \sum_i^{\infty} c_i e^{-\epsilon_i \delta\tau}\phi_i.$$

- 长时间演化后

$$\lim_{\tau\to\infty} \psi(\delta\tau) = c_0 e^{-\epsilon_0\tau}\phi_0.$$



## 扩散蒙特卡罗

- 把空间坐标明显写出来( $\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_n)$ )

$$\lim_{\tau\to\infty} \psi(\mathbf{R}, \delta\tau) = c_0 e^{-\epsilon_0\tau}\phi_0(\mathbf{R}).$$

- 设哈密顿量是动能加势能，得到“扩散方程”

$$-\frac{\partial\psi(\mathbf{R},\tau)}{\partial\tau} = \left[\sum_i^N -\frac{1}{2}\nabla_i^2\psi(\mathbf{R},\tau)\right] + (V(\mathbf{R}) - E_T)\psi(\mathbf{R},\tau).$$

$$E_0 - E_T \approx 0$$



## 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

$$f(\mathbf{R},t) = \psi_G(\mathbf{R})\psi(\mathbf{R},t)$$

$$-\frac{\partial f(\mathbf{R},t)}{\partial t} = -\frac{1}{2}\nabla^2 f(\mathbf{R},t) + \nabla\cdot[\mathbf{V}(\mathbf{R})f(\mathbf{R},t)] - S(\mathbf{R})f(\mathbf{R},t)$$

$$\mathbf{V}(\mathbf{R}) = \frac{\nabla\psi_G(\mathbf{R})}{\psi_G(\mathbf{R})} \qquad S(\mathbf{R}) = E_T - E_L(\mathbf{R})$$

$$E_L(\mathbf{R}) = -\frac{\nabla^2\psi_G(\mathbf{R})}{2\psi_G(\mathbf{R})} + \mathscr{V}(\mathbf{R})$$



## 扩散蒙特卡罗

- 分布的扩散方程的形式解

$$f(\mathbf{R}',t+\tau) = e^{\tau E_T(t+\tau)}\int d\mathbf{R}\widetilde{G}(\mathbf{R}',\mathbf{R},\tau)f(\mathbf{R},t)$$

- $\widetilde{G}$ 是$E_T$=0时的Green’s function

$$\widetilde{G}(\mathbf{R}',\mathbf{R},\tau) = \frac{1}{(2\pi\tau)^{3n/2}}\int d\mathbf{R}'' e^{-[(\mathbf{R}'-\mathbf{R}'')^2/2\tau]}$$
$$\times\delta(\mathbf{R}''-\mathbf{R}-\mathbf{V}(\mathbf{R})\tau)$$
$$\times e^{-(1/2)[E_L(\mathbf{R}')+E_L(\mathbf{R})]\tau} + \mathscr{O}(\tau^2).$$

# 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

$$\Psi_0(y) = E_0\int\Psi_0(x)G(x,y)\mathrm{d}x。$$

- 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

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{Z} Tr\{\hat{A} e^{-\beta \hat{H}}\}$$

- 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<i,j>=b为一个bond，对2维方格子，bond数M=2N.



## 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.



## 量子蒙特卡罗：相互作用玻色子，SSE算法

- 展开配分函数

$$Z = \sum_{\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^n}{n!} \langle \alpha | H^n | \alpha \rangle,$$

$$\{|\alpha\rangle\} = \{|S_1^z, S_2^z, \ldots, S_N^z\rangle\}$$

- 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。



## 量子蒙特卡罗：相互作用玻色子，SSE算法

- 重新arrange求和

$$Z = \sum_{\alpha} \sum_{S_L} \frac{\beta^n (L-n)!}{L!} \left\langle \alpha \left| \prod_{i=1}^{L} H_{a_i, b_i} \right| \alpha \right\rangle (-1)^{n_2}$$

$H_{0,0} = 1 \quad S_L = [a_1, b_1]_1, [a_2, b_2]_2, \ldots, [a_L, b_L]_L$

with $a_i \in \{1,2\}$ and $b_i \in \{1, \ldots, M\}$, 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, $n_2$=even. 取做够大的C，没有符号问题

## 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

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\sum_{\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{S_L} A(\alpha, S_L), W(\alpha, S_L)}{\sum_{\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{S_L} W(\alpha, S_L)}$$

$$W(\alpha, S_L) = \frac{\beta^n (L-n)!}{L!} \left\langle \alpha \left| \prod_{i=1}^{L} H_{a_i, b_i} \right| \alpha \right\rangle$$



## 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

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle} \{ J_z S_i^z S_j^z - \frac{J_\pm}{2} (S_i^+ S_j^- + h.c.) - \frac{J_{\pm\pm}}{2} (S_i^+ S_j^+ + h.c.) \} + J_h \sum_i^z S_i^z$$



## 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。

$$< A >= \frac{\sum_i A_i W_i}{\sum_i W_i} = \sum_i A_i \rho_i$$



## 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 $G^0 = (\omega - \epsilon_0 - \sum_{p>0} \frac{V_{0p}^* V_{p0}}{\omega - \epsilon_p})^{-1}$

## 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$\beta$分为很多小间隔 $\Delta\tau L = \beta$

$$Z \approx \mathrm{Tr}[\prod_{l=0}^{L-1} e^{-\Delta\tau H^0} e^{-\Delta\tau H^i}] + O(\Delta\tau^2 U)$$

- （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=±1的自由度，Ising自由度，full Green's function

$$G = \frac{\sum_{\{s\}} \mathrm{Det}[g^{-1}]g}{\sum_{\{s\}} \mathrm{Det}[g^{-1}]}. \qquad g^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 & B_{L-1} \\ -B_0 & 1 & \cdots & \cdots & 0 \\ 0 & -B_1 & 1 & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & 1 & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & -B_{L-2} & 1 \end{pmatrix}$$

$$B_l = e^{-\Delta\tau h^0} e^{\lambda s_l \sigma \delta_{i=j=0}}$$

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$\sigma$,

$$G_\sigma = \frac{\sum_{\{s\}} \rho\, g_\sigma}{\sum_{\{s\}} \rho}$$

$$\rho = \mathrm{Det}[g_\uparrow^{-1}]\mathrm{Det}[g_\downarrow^{-1}]$$

- 已严格证明对单杂质问题，两个行列式的成积$\rho$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，

$$H = -t \sum_{\langle ij\rangle,\sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma}) + U\sum_i (n_{i+} - \tfrac{1}{2})(n_{i-} - \tfrac{1}{2}) - \mu \sum_i (n_{i+} + n_{i-})$$

- 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 $\mu$, 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

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1,$$
$$\hat{H}_0 = -t\sum_{\langle \mathbf{i},\mathbf{j}\rangle}\left(\hat{c}_{\mathbf{i}}^\dagger\hat{c}_{\mathbf{j}} + \hat{c}_{\mathbf{j}}^\dagger\hat{c}_{\mathbf{i}}\right) = \sum_{\mathbf{i},\mathbf{j}}\hat{c}_{\mathbf{i}}^\dagger K_{\mathbf{ij}}\hat{c}_{\mathbf{j}},$$
$$\hat{H}_1 = V\sum_{\langle \mathbf{i},\mathbf{j}\rangle}\left(\hat{n}_{\mathbf{i}} - \frac{1}{2}\right)\left(\hat{n}_{\mathbf{j}} - \frac{1}{2}\right).$$



# 量子蒙特卡罗：相互作用费米子

- Phase diagram

# 量子蒙特卡罗：相互作用费米子

- CT-QMC, $Z_0$ is non-interacting partition function

$$Z = Z_0\sum_{k=0}^{\infty}\frac{(-V)^k}{k!}\int_0^\beta \mathrm{d}\tau_1\int_0^\beta \mathrm{d}\tau_2\ldots\int_0^\beta \mathrm{d}\tau_{2k}\,\delta(\tau_1-\tau_2)\ldots\delta(\tau_{2k-1}-\tau_{2k})\times$$
$$\left\langle\left(\hat{n}_{\mathbf{i}_1}(\tau_1)-\frac{1}{2}\right)\left(\hat{n}_{\mathbf{i}_2}(\tau_2)-\frac{1}{2}\right)\ldots\left(\hat{n}_{\mathbf{i}_{2k-1}}(\tau_{2k-1})-\frac{1}{2}\right)\left(\hat{n}_{\mathbf{i}_{2k}}(\tau_{2k})-\frac{1}{2}\right)\right\rangle_0$$
$$= Z_0\sum_{k=0}^{\infty}\frac{(-V)^k}{k!}\int_0^\beta \mathrm{d}\tau_2\int_0^\beta \mathrm{d}\tau_4\ldots\int_0^\beta \mathrm{d}\tau_{2k}\,\det(G^k),$$
$$\langle\ldots\rangle_0 = \mathcal{T}\,\mathrm{Tr}(e^{-\beta\hat{H}_0}\ldots)/Z_0$$
$$G^k_{pq} = \mathcal{G}^0_{\mathbf{i}_p\mathbf{i}_q}(\tau_p-\tau_q) - \delta_{pq}/2,\quad \mathcal{G}^0_{\mathbf{ij}}(\tau) = \langle\hat{c}_{\mathbf{i}}(\tau)\hat{c}_{\mathbf{j}}^\dagger\rangle_0$$



# 量子蒙特卡罗：相互作用费米子

- G是 2kx2k 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

$$w(\mathcal{C}) = \frac{(-V)^k}{k!}\int_0^\beta \mathrm{d}\tau_2\int_0^\beta \mathrm{d}\tau_4\ldots\int_0^\beta \mathrm{d}\tau_{2k}\,\det(G^k) > 0$$
$$\mathcal{C} = \{\mathbf{i}_1,\mathbf{i}_2;\tau_2\},\{\mathbf{i}_3,\mathbf{i}_4;\tau_4\}\ldots\{\mathbf{i}_{2k-1},\mathbf{i}_{2k};\tau_{2k}\}$$
$$Z = Z_0\sum_{\mathcal{C}} w(\mathcal{C})$$

# 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赝自旋1/2费米子模型 with Hubbard U=-V.



# 量子蒙特卡罗：相互作用费米子

- Mapping

# 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

$$Z_{fi} = \int e^{-S[x]/\hbar}[dx], \quad S = \int_0^T \left[\frac{m}{2}\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + V(x)\right] d\tau$$

- 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

$$x(0) = x_i, x(T) = x_f$$



# 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。

# 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做用量

$$S=\beta\sum_{plaquette}\left[1-\frac{1}{2N}Tr(\Omega_p+\Omega_p^*)\right]$$



# 路径积分蒙特卡罗

$$S=\beta\sum_{plaquette}\left[1-\frac{1}{2N}Tr(\Omega_p+\Omega_p^*)\right]$$

- 这个作用量在a➔0（连续极限）, 回到通常我们熟悉的SU(3)Yang-Mill作用量

$$\beta=\frac{2N}{g^2}$$

$$U_{n,\mu}=e^{iagA_\mu^i\tau_i}$$

$$\Omega_p=U_{n,\mu}U_{n+\mu,\nu}U_{n+\nu,\mu}^{-1}U_{n,\nu}^{-1}$$

# 路径积分蒙特卡罗

- 路径积分量子化

$$Z=\int DA_\mu e^{-S(U_\mu)}$$

- 离散化

$$Z=\sum_{\{U_\mu\}}e^{-S(U_\mu)}$$



# 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。

# 路径积分蒙特卡罗

- Wilson证明在$\beta$➔0,(g➔∞),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

Error Bar $\sqrt{\frac{1}{N_r - 1}\sum_{l=1}^{N_r}(\langle O\rangle_l - \overline{\langle O\rangle})^2}$

116

117