path integral
Feynmann
imaginary unit
spacetime-relativity
Einstein
strong/weak/e.m. interactions
Maxwell Yang-Mills
$\varphi$ - $\psi$ interaction
Yukawa

$$\Psi = \int e^{\frac{i}{\hbar}\int\left(\frac{R}{16\pi G}-\frac{1}{4}F^2+\overline{\psi}i\not{D}\psi-\lambda\varphi\overline{\psi}\psi+|D\varphi|^2-V(\varphi)\right)}$$

Schrödinger
wave function
Euler
exponential
Planck
quantum
Newton
gravitation
Dirac
relativistic wave function
Kobayashi-Maskawa
CKM matrix
Higgs
Boson

# Advanced Statistics Mechanics



Mingyu Xia | PhD @Westlake University


This page was intentionally left blank.

# Contents

# 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** $\mu$

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

**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.

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

  $\boldsymbol{J}_s = \frac{J_q}{T}$, $\boldsymbol{J}_q$ 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.

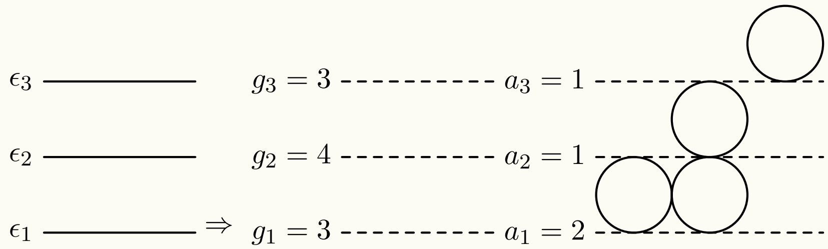
## 2.3 近独立粒子系统的统计物理

- 近独立是指相互作用很弱（只对体系达到平衡起作用）

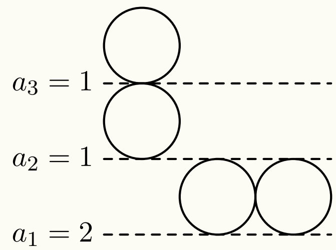
$$E = \sum_{i=1}^{N} \epsilon_i \tag{2.1}$$

- $\epsilon_{n,\alpha}, \alpha = 1$, 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 $\Leftarrow\!\!\!\Rightarrow$ 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 $\beta = \frac{\partial\Omega_B(E_{\text{total}})}{\partial E_{\text{total}}} \xlongequal{\triangle} \frac{1}{k_B T}$ 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 $Z_N$

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

Using the partition function, we have

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**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.

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

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

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

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

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

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

The pressure

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

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

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

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.

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

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

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

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

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

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

- 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

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

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,

$$\lim_{\boldsymbol{r}_1\to\boldsymbol{r}_2} \psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots) = \lim_{r2\to\boldsymbol{r}_1} \psi(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_1, \cdots) = \psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_1, \cdots) \neq 0$$

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 $\longrightarrow$Boson

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

(c) $\theta =$ rational $\longrightarrow$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 $0 \le s \le 1$,

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

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

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

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

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

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 $\delta$

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

while

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

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

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

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

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

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

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

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

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, $\xi \sim |T - T_c|^{-\nu}$.

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

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

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

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 $\bar{\sigma}=\operatorname{th}\left(\frac{ZJ}{k_BT}\bar{\sigma}\right)=\operatorname{th}\left(\frac{T_c}{T}\bar{\sigma}\right)$, where $T_c=\frac{ZJ}{k_B}$ Denote $y=\operatorname{th}\left(\frac{T_c}{T}\bar{\sigma}\right)$, $u'=\bar{\sigma}$. 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.

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

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

  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.

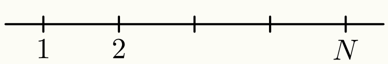
- If $B\neq 0$, then ...

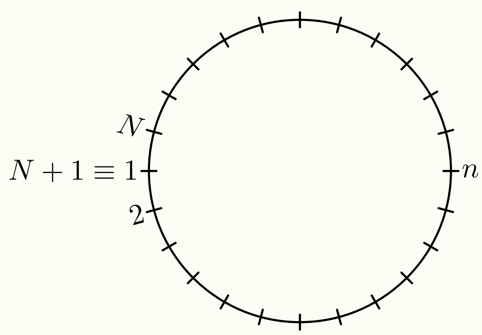
### 7.5.2 The exact solution of 1D Ising model

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

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

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

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

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

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

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

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

### 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 $\operatorname{th} a = upe^{-2K}$. Then

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

Then, we can define

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

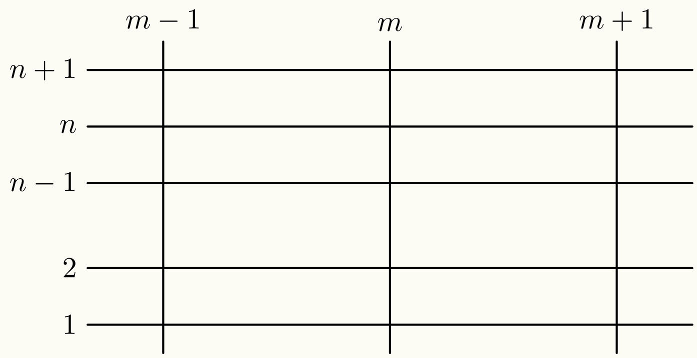
And $A$ can be expressed as

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

Since

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

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

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

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

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

$$Z = \operatorname{Tr}(V_2^{1/2} V_1 V_2^{1/2})^M = \operatorname{Tr} V^M,$$

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. $i = 1, 2, \ldots, N$ = $1, 3, 5, \ldots, 2, 4, \ldots, 6$. 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 $\sigma_{2j}$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Starting at

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

where $K_0 = 0$.

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

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

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 $T \to 0$,

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

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

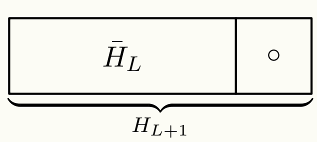
1. Exactly diagonalize the $L$-sites subsystems (with Hamiltonian $H_L$) in a lattice system, with the observable variables $A_L$.

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

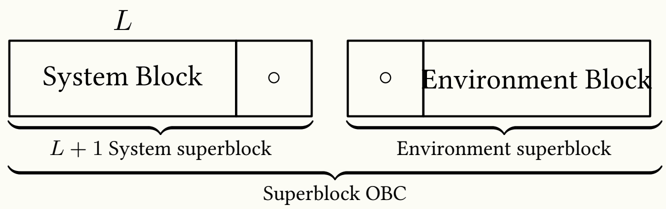
S. White: Enlarge the system first, and add the boundary condition to the enlarged system, which has less effect to the original system. Then, project to the original system. For non-interaction, the effect is pretty good.

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

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

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

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 $\mathrm{Tr}\,\rho = 1$, 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;

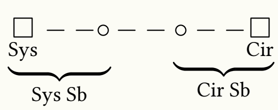
ii. If $s > m$, them keep the $n$ maximum states of $w^\alpha$ in the $s$ states.

**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.

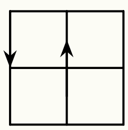
(b) $L = 2$.

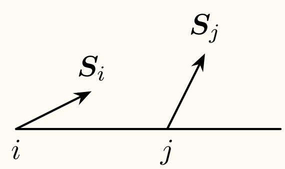
## 7.8 K-T Phase Transition

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

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

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

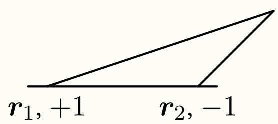
$$\nabla\theta \cdot \nabla\theta = \frac{x^2+y^2}{r^4} = \frac{1}{r^2}$$

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

$$m_1\boldsymbol{v}_1 + m_2\boldsymbol{v}_2 = m_1\boldsymbol{v}_1' + m_2\boldsymbol{v}_2'$$
$$\frac{1}{2}m_1v_1^2 + \frac{1}{2}m_2v_2^2 = \frac{1}{2}m_1v_1'^2 + \frac{1}{2}m_2v_2'^2$$

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 $\mathrm{d}^3v_{12}$

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

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,

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

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

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

## 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

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

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

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

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 $\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}$

$$\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}=p^2\,\mathrm{d}p\int\mathrm{d}\theta\sin\theta\,\mathrm{d}\varphi=2m\epsilon\,\mathrm{d}(\sqrt{2m}\sqrt{\epsilon})\cdot4\pi=\frac{4\pi(2m)^{3/2}}{2}\epsilon^{1/2}\,\mathrm{d}\epsilon$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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)**.**

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

## 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 $0\,°\mathrm{C}$ 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 $10\,°\mathrm{C}$，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

$$\ln\frac{V_0+\Delta V}{V_0} \approx \frac{\Delta V}{V_0} = \alpha\Delta T - \kappa_T\Delta p = 4.07\times 10^{-4}$$

即铜块体积改变 $4.07\times 10^{-2}\,\%$.

**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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = T\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_p - V\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p$$

(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

**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.

(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 $E - \frac{\Delta}{2} \leq H \leq E + \frac{\Delta}{2}$，在相空间代表点的数目

$$\int_{E-\Delta/2 \leq H \leq E+\Delta/2} \mathrm{d}q\,\mathrm{d}p$$

**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

$$E = K + V = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 = \frac{1}{2}m\dot{q}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 = \frac{1}{2}m\omega^2 A^2$$

(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 $E - \frac{\Delta}{2} \leq H \leq E + \frac{\Delta}{2}$，相空间代表点的数目即为能量区间的对应的相空间面积

$$\int_{E-\Delta/2 \leq H \leq E+\Delta/2} \mathrm{d}q\,\mathrm{d}p = A(E + \Delta/2) - A(E - \Delta/2) = \frac{2\pi\Delta}{\omega}$$

**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: $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V}, \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,E}, -\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,E}$.

**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 $i=x,y,z$, $\beta=(k_BT)^{-1}$. 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

$$E = \frac{1}{\beta}\left(\frac{3}{2}N - 1\right) \xlongequal{N\gg 1} \frac{3}{2}Nk_BT$$

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

$$\begin{aligned}
p &= \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V} \ln Z_{N_1,N_2} = \frac{(N_1+N_2)k_BT}{V}, \\
\bar{E} &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{N_1,N_2} = (N_1+N_2)\frac{3}{2}k_BT, \\
S &= k(\ln Z_{N_1,N_2} - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_{N_1,N_2}) = \sum_{i=1,2} N_i k_B \left\{\frac{3}{2}\ln T + \ln\frac{V}{N_i} + \left[\frac{5}{2} + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi m_i k_B}{h^2}\right)\right]\right\}, \\
\mu_i &= \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \bar{E} - TS}{\partial N_i}\right)_{T,V} = -k_BT\left[\frac{3}{2}\ln T + \ln\frac{V}{N_i} + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi m_i k_B}{h^2}\right)\right]
\end{aligned}$$

**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

$$Z_0 = \frac{1}{h^2}\int_V \mathrm{d}^3\boldsymbol{q} \int_{\mathbb{R}^2} \mathrm{d}^3\boldsymbol{q}\, \mathrm{e}^{-\beta\epsilon} = \frac{V}{h^3}\int_0^\infty \mathrm{e}^{-\beta cp} 4\pi p^2 \,\mathrm{d}p = \frac{8\pi V}{(hc)^3}(k_BT)^3$$

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

$$\begin{aligned}
p &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial - k_BT\ln Z_N}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{Nk_BT}{V}, \quad \bar{E} = -T^2\frac{\partial}{\partial T}(F/T) = 3Nk_BT, \\
S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk_B\left\{3\ln T + \ln\frac{V}{N} + \left[4 + \ln\frac{8\pi k_B^3}{(hc)^3}\right]\right\}, \\
\mu &= -k_BT\left\{3\ln T + \ln\frac{V}{N} + \ln\left[\frac{8\pi k_B^3}{(hc)^3}\right]\right\}, \quad C_v = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V = 3Nk_B, \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = 4Nk_B
\end{aligned}$$

其中焓 $H \equiv \bar{E} + pV = 4Nk_BT$.

**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 $F=-k_BT\ln Z_N$，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

$$Z_1=\frac{V}{\lambda^3},\quad\lambda=\frac{h}{\sqrt{2\pi mk_BT}}$$

由此得巨配分函数和巨势

$$\Xi=\exp\left(\mathrm{e}^{\beta\mu}Z_1\right)=\exp\left(\mathrm{e}^{\beta\mu}\frac{V}{\lambda^3}\right),\quad\Omega=-k_BT\ln\Xi=-k_BT\,\mathrm{e}^{\beta\mu}\frac{V}{\lambda^3}$$

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

$$U=\sum_{\boldsymbol{p}}\varepsilon_{\boldsymbol{p}}\langle n_{\boldsymbol{p}}\rangle=\mathrm{e}^{\beta\mu}\frac{V}{h^3}\int\frac{p^2}{2m}\,\mathrm{e}^{-\beta p^2/(2m)}\,\mathrm{d}^3p=\frac{3}{2\beta}\,\mathrm{e}^{\beta\mu}\frac{V}{\lambda^3}=\frac{3}{2}\langle N\rangle k_BT$$

压强

$$P=-\frac{\Omega}{V}=k_BT\,\mathrm{e}^{\beta\mu}\frac{1}{\lambda^3}=\frac{\langle N\rangle k_BT}{V}\quad\Longrightarrow\quad PV=\langle N\rangle k_BT$$

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

$$\begin{aligned}
\bar{N} &= -\frac{\partial}{\partial \alpha}\ln \Xi = \mathrm{e}^{-\alpha}Z, \quad \mu = -k_B T \ln\frac{Z}{N} = -k_B T\left[3\ln T + \ln\frac{V}{N} + \ln\left[\frac{8\pi k^3}{(hc)^3}\right]\right], \\
\bar{E} &= -\frac{\partial}{\partial p}\ln \Xi = 3\bar{N}k_B T, \quad p = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln \Xi = \frac{\bar{N}k_B T}{V} = \frac{\bar{E}}{3V}, \\
S &= k_B\left(\ln \Xi - \alpha\frac{\partial}{\partial \alpha}\ln X - \beta\frac{\partial}{\partial \beta}\ln \Xi\right) = \bar{N}k\left\{3\ln T + \ln\frac{V}{\bar{N}} + \left[4 + \ln\left(\frac{8\pi k_B^3}{(hc)^3}\right)\right]\right\}, \\
C_V &= \left(\frac{\partial}{\partial T}\bar{E}\right)_V = 3Nk_B, \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = 4Nk_B
\end{aligned}$$

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. □

**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

$$\rho_N(q_1,\dots,p_{3N})\,\mathrm{d}\Omega_N = \frac{1}{\Xi N! h^{3N}}\,\mathrm{e}^{-\alpha N-\beta E_N(q_1,\dots,p_{3N})}\,\mathrm{d}\Omega_N$$

(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

$$P(N) = \int \rho_N(q_1,\dots,q_{3N};p_1,\dots,p_{3N})\,\mathrm{d}\Omega_N = \frac{1}{\Xi N! h^{3N}}\,\mathrm{e}^{-\alpha N}\int \mathrm{e}^{-\beta E_N}\,\mathrm{d}\Omega_N$$

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

$$Z_G = \operatorname{Tr}\exp\left\{-\beta\sum_p[\epsilon(p)-\mu]\hat{n}_p\right\}$$

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

$$Z_G = \prod_p\sum_{n_p=0}^1 \mathrm{e}^{-\beta[\epsilon(p)-\mu]n_p} = \prod_p\left[1+\mathrm{e}^{-\beta(\epsilon(p)-\mu)}\right].$$

(b) 巨势 $\Omega = -\frac{1}{\beta}\ln Z_G = -\frac{1}{\beta}\sum_p\ln\left[1+\mathrm{e}^{-\beta(\epsilon(p)-\mu)}\right]$，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 $E_{\{n_{k\lambda}\}} = \sum_{\boldsymbol{k}\lambda}(n_{\boldsymbol{k}\lambda} + \frac{1}{2})\omega_{0\lambda}(\boldsymbol{k})$. 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

$$Z_G=\prod_{\boldsymbol{p}}\Big[1-\mathrm{e}^{-\beta(\epsilon(\boldsymbol{p})-\mu)}\Big]^{-1}\square$$

(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

$$\ln Z_G=-\sum_{\boldsymbol{p}}\ln\Big[1-\mathrm{e}^{-\beta(\epsilon(\boldsymbol{p})-\mu)}\Big]=\sum_{\boldsymbol{p}}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{e^{n\beta\mu}}{n}\,\mathrm{e}^{-n\beta p^2/(2m)}$$

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

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 平衡热力学

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中的主要结论：

## 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：衡量物体间是否互为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。
* 确定温度具体数值的规则叫温标。
* 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, H, 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

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

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只与初态和末态有关，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）。
* 热力学第一定律：推广到非绝热过程，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表示不变量，$y = V$，定容，$y = p$ 定压，等等。单位质量的热容称为比热。
* 内能是态函数，$H = U + pV$ 是另一个态函数焓。内能是绝热过程中外界做功的衡量，$\Delta U = W_a$；焓是等压过程中从外界吸热的衡量 $Q_p = \Delta H$

* 熵：对可逆过程，态函数熵

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

Kelvin：不可能从单一热源吸热，使之完全变为有用的功而不产生其他影响

~~Clausius~~ 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

$$dU = TdS + \sum_i F_i dy_i$$，~~例如 $dU = TdS - pdV$~~

例如，对 p-V-T 系统

$$dU = TdS - pdV.$$

* 自由能：$F = U - TS$.

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

例如：$dF = -SdT - pdV$.（等温等容过程向自由能减少方向进行）

* Gibbs 自由能：

$$G = F + pV.$$

例如：$dG = -SdT + Vdp$.

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，顾名思义，就是各部分性质完全一样的物体.
* 均匀系的微小可逆过程由热力学基本微分方程描述. 依据自变量不同，可以有四种等价描述，例如对 p-V-T 系统：

| | 自变量 | Maxwell 关系 |
|---|---|---|
| $dU = TdS - pdV$ | $(S,V)$ | $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$ |
| $dH = TdS + Vdp$ | $(S,p)$ | " |
| $dF = -SdT - pdV$ | $(T,V)$ | |
| $dG = -SdT + Vdp$ | $(T,p)$. | |

* 可测的热力学量：

(1) $p, V \cdots ; T$.

(2) 与物态方程有关的，热容等响应函数. 即各种变化率，膨胀系数、压强系数、压缩系数，… 可测量.（磁化强度，磁化率）$U, S, F, G$ 等不可直接测量.

(3) 应用：理想气体、范德瓦耳斯气体、热辐射、磁性热力学.

（复相系，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：$S = S_{max} \Longleftrightarrow$ 孤立系处于平衡态.

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

$\delta$：虚变动. 可能的变动.

* $\delta S = 0$，$\delta^2 S < 0$，挑出局域相对极大. 真正的稳定是几个极大熵中最大的那个. 其他的极大称为亚稳.
* $\delta S = 0$，$\delta^2 S = 0$，这时，$\delta^3 S = 0$ 是保证稳定的必要条件. $\delta^4 S < 0$ 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，$U = U_{min}$.

~~粒子数可变系统的相变平衡判据~~

* 对单元系，若粒子数可变，则内能的基本微分方程是：（对 p-V-T 系统）

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

$u - Ts + pv = \frac{G}{N} \equiv \mu$，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
* 所有的平衡判据都要考虑 $\mu dN$ 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两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）

（二子相，$S_i, U_i, V_i, N_i$ $i=1,2$ 都可变，但总体积不变，总粒子数不变，总的内能不变）

又例如，若总粒子数不守恒，则 $\delta F=0$ 条件得出：$p_1=p_2$，$\mu_1=\mu_2=0$：粒子数不守恒子系的化学势为 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 $\kappa_T=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T>0$ 等等。

* 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 $(T,p)$，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，平衡态变量可以是 $(T, p, N_1, \cdots, N_k)$。$(N_1,\cdots,N_k)=\{N_i\}$.

* 基本热力学方程中 $\mu dN \Rightarrow \sum_i \mu_i dN_i$.

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

* $(T,p,\{N_i\})$ 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

* 热力学第三定理：
  (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却到绝对零度。

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。

* 假设守恒定律 ⇒ 推广的热力学第一定律（把小块的质心动能加进去）

* 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

$\vec{J}_s=\frac{\vec{J}_e}{T}$，$\vec{J}_e$ 为热流，$\theta=\frac{\kappa}{T^2}(\nabla T)^2>0$　$\kappa$—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：$\vec{J}_q=-\kappa\nabla T$　扩散系数
  (2) 扩散 Fick 定律：$\vec{J}_n=-D_n\nabla n$
  (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——分子，或"粒子"，可以是分子、原子，也可以是振子、自旋，等。我们统称为"粒子"，用广义坐标 $(\vec{r},\vec{p})$ $(q^a, a=1,\dots,r)$ 描写，单粒子能量 $\varepsilon=\varepsilon(\vec{r},\vec{p})$。一个微观大，宏观小的单粒子相空间中的体元：$d\omega=d^3r\,d^3p$。
对 N 粒子组成的宏观物体，广义坐标和广义动量 $(q_1,\dots,q_s;p_1,\dots,p_s)$，$s=Nr$。多粒子相体元
$$d\Omega=dq_1\cdots dq_s\,dp_1\cdots dp_s$$
$\{q_1,\dots,q_s;p_1,\dots,p_s\}=\Gamma$ 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描述，即一组可对易力学量算符的本征值描述（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。但当在一个盒子中，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。
$$\varepsilon=\frac{p^2}{2m}=\frac{2\pi^2\hbar^2}{L^2m}(n_1^2+n_2^2+n_3^2),\quad \vec{p}=\frac{2\pi\hbar}{L}(n_1,n_2,n_3)$$
对于同一能量，可以有不同的量子态，例如 $n_1=0, n_2=1, n_3=2$，$\vec{n}=(0,\pm1,\pm2)$，与之都有相同的能量，简并度 $g=4$。

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

* 如果粒子可以"局域化"，则可分辨。如局域在可区分区域的原子，不同能带中的电子，...

* 不同统计的粒子，造成不同的系统量子态。 (14)

~~2.2 统计规律~~

## 2.2 平衡态统计的等几率原理

* 宏观观测是宏观小、微观大，宏观短、微观长，每次观测都对应于极大数目的微观状态。所以，除了微观运动规律外，统计规律必起作用。这是由宏观系统与外界的作用不可避免及随机性决定的。而几个决定宏观状态的量与巨量的微观状态的联系也必须由几率性相联系。

* 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。

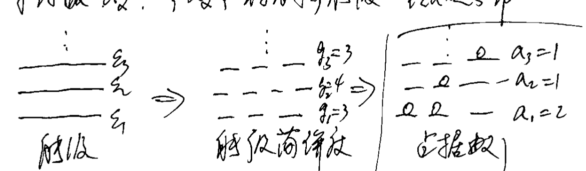
* 对一个孤立系，即 $(E,V,N)$ 固定的系统，最简单、朴素的假设是等几率假设，现称为等几率原理：对于处于平衡态下的孤立系，系统各个可能的微观状态出现的几率相等。

* 可能的微观状态是指与宏观状态 $(E,V,N)$ 相容的经典或量子微观态

## 2.3 近独立粒子系统的统计物理

* 近独立是指相互间作用很弱，只对体系达到平衡起作用，但对体系的总能量贡献可忽略。
$$E=\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i,\quad \varepsilon_i \text{ 为第 } i \text{ 个粒子的能量}$$

* 对经典的粒子，$\varepsilon_\alpha$，$\alpha=1,\dots$，是能级指标，$g_\alpha$ 为每个能级的简并度（recall 在一个 Box 中的自由粒子）。由于粒子的全同性，$i$ 指标不重要，重要的是每个能级上占据的粒子数 $a_\alpha$。$\{a_\alpha\}$ 称为按能级的粒子分布




* 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都可有多个不同的量子态，∴ 一个特定的分布可以有不同的微观状态与之对应，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，就是简并度的贡献。而前一个因子就是 N 个粒子放在不同盒子中，每个盒子放 $a_\alpha$ 个的组合数。由最可几分布，可以得到配分函数，有了配分函数，则可求出所有的热力学函数。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，只需考虑统计能级中的不可分辨性和 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

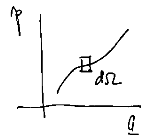
平衡态统计的一般理论是系综理论，它适用于任何宏观多粒子系统。统计系综包括微正则、正则和巨正则系综，前者是基本的，但后二者则在实际计算中更方便。

## §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

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

$\{(q_i(t), p_i(t))\}$ 形成一条相轨道，确由 $(q,p)$ 决定。



$d\Omega = dq_1\cdots dq_s\,dp_1\cdots dp_s$ 是相体元，

设 Γ 为给定~~物理~~宏观条件下所有可能的微观状态，$\tilde\rho\, d\Omega$ 为 dΩ 内的微观状态数，则

$$\rho\, d\Omega = \frac{\tilde\rho\, d\Omega}{\Gamma} = \frac{\tilde\rho\, d\Omega}{\int \tilde\rho\, d\Omega}$$ 是某微观状态出现在 dΩ 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

$$\bar O = \int d\Omega\, \rho\, O. \qquad \int d\Omega\, \rho = 1$$

* ~~宏~~系统~~处~~处于某一微观状态 = 处于该微观状态的系统 (把该系统过来想)

* 处于 dΩ 中的 $\tilde\rho\, d\Omega$ 个~~系统~~ 组成 一个统计系综，即

系综是假想的，和所研究系统性质完全相同的、彼此独立~~的~~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~~说明~~ 就是代表点数守恒 ~~和正则运动方程~~：~~代表点数守恒~~：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla\cdot\vec J_\rho = 0, \qquad \vec J_\rho = \rho\vec v$$

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial q_i}, \frac{\partial}{\partial p_i}\right), \quad \vec v = (\dot q_i, \dot p_i).$$

~~用正则方程代入刘维定理：~~

$$\cancel{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0}$$

用守恒方程

~~用正则运动方程代入~~ $\frac{\partial\tilde\rho}{\partial t} + \sum_i \nabla_i\cdot(\tilde\rho\vec v_i) = 0$ (1)

$$\therefore\ \frac{d\tilde\rho}{dt} = \frac{\partial\tilde\rho}{\partial t} + \sum_i\left\{\frac{\partial\tilde\rho}{\partial q_i}\dot q_i + \frac{\partial\tilde\rho}{\partial p_i}\dot p_i\right\} \text{ 用 (1)}$$

$$= -\tilde\rho\sum_i\left\{\frac{\partial \dot q_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot p_i}{\partial p_i}\right\}$$

正则方程

$$= -\tilde\rho\sum_i\left\{\frac{\partial^2 H}{\partial q_i\partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i\partial q_i}\right\} = 0.$$

另一种~~由正则~~方程~~代入~~(1)式，

$$\frac{\partial\tilde\rho}{\partial t} + \{\tilde\rho, H\} = 0. \text{ 或 } \frac{\partial\rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0.$$

* 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；
对于~~密度~~算符运动方程：

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

$$\dot O(t) = \frac{i}{\hbar}H e^{iHt/\hbar} O e^{-iHt/\hbar} + e^{iHt/\hbar} O e^{-iHt/\hbar}\left(-\frac{iH}{\hbar}\right)$$

$$\dot O(t) = \frac{i}{\hbar}[H, O], \quad \rho(t) \text{ 满足}$$

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}[\rho, H] = 0 \quad \text{量子刘维方程}$$

$$\bar O = \sum_n \rho_n \langle n|O|n\rangle = \mathrm{Tr}\,\rho O$$

## §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 $A_n = \langle n|\hat{A}|n\rangle$ 是力学量的可观察平均值.

对统计系综，我们要考虑一系列的态，$|n\rangle$，$n=1,\cdots$；其中 n 有 $\rho_n$ 个简并态，即有 $\rho_n$ 个系统，总系统数为

$$\mathcal{N} = \sum_n \rho_n$$

这样，$\rho_n = \rho_n/\mathcal{N}$ 是一系列几率. $\sum_n \rho_n = 1$.

可观测统计平均值为

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

* 统计算符（或密度矩阵）

$$\hat{\rho} = \sum_n |n\rangle \rho_n \langle n| .$$ $|n\rangle$ 是一套正交完备集.

$\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$；$\hat\rho$ 和 $\hat A$ 的矩阵表示是

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

$$A_{ij} = \langle i|A|j\rangle . \quad 则 \quad \bar{A} = \sum_n \rho_n \langle n|A|n\rangle = \sum_{ij}\sum_n \rho_n \langle n|j\rangle \underbrace{\langle j|A|i\rangle}_{A_{ji}} \langle i|n\rangle$$

$$\bar{A} = \sum_{ij} \rho_{ij} A_{ji} = \mathrm{Tr}(\hat\rho A) ; \quad \mathrm{Tr}\,\hat\rho = 1 .$$

(11)

* $\hat\rho$ 的运动方程

$|n\rangle$ 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，$(E,N,V)$ 不变的系综，孤立系.

刘维定理 $\frac{d\rho}{dt}=0$，若平衡态物理量不随时间变，则要求的 $\frac{\partial\rho}{\partial t}=0$ 为必要条件. ∴在一条相轨道内，ρ 为常数. 或在一条相空间（一条轨道的邻域扩充）内 ρ 为常数. 但这不能保证不同轨道的 ρ 相同. 微正则系综的基本假设是，

$\boxed{当\ H(q,p)=E\ 时\ \rho=\mathrm{Const.}\quad H\neq E\ 时，\rho=0.}$ ~~考虑~~

则 E 要展为一常数很窄的范围，数学上的处理是

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

$$\lim_{\Delta E\to 0} C\int_{\Delta E} d\Omega = 1 , \quad \bar{O}(q,p) = \lim_{\Delta E\to 0} C\int_{\Delta E} O\, d\Omega .$$

* 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，$(E,N,V)$ 对应的所有状态都可能出现. 即各态历经. 但这个各态历经是由于微观上存在，宏观上可忽略的与外界的相互作用导致的. 而不是由 H 决定的，即不是数学意义上的各态历经假说.

* 量子微正则系综：① 和经典的全同性

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 $$\sum^{\rho}_{n(E_n=E)} \rho_n = C\left(\sum^{\rho}_{n(E_n=E)} 1\right) = 1$$

只对 $E_n=E$ 的量子态 $|n\rangle$ 求和. 令

$$N(E,V,N) = \left(\sum^{\rho}_{n\,(E_n=E)} 1\right)，则$$

$$C = \frac{1}{N(E,V,N)} .$$

~~作业：第三章 习题~~

## §3.4 微正则系综中宏观量的计算

经典：

$$\bar{A} = \int A(q,p)\rho\, d\Omega$$

$$\Rightarrow \bar{A} = \frac{1}{\Omega}\frac{1}{N!\,h^{s}}\int_{E\le H\le E+\Delta E} A\, d\Omega .$$

量子：$$\bar{A} = \sum_{n\,(E=E_n)} \rho_n A_n$$

# 第四章 正则系综

## §4.1 从微正则系综到正则系综

正则系综是指系统与大热源接触达到平衡的系综，$(T, V, N)$ 固定。大热源提供确定的温度。

令 A 代表正则系综中的系统，B 代表大热源。

则 A+B 是一个孤立系（$E_{total}$, $V_{total} = V_A + V_B$, $N_{total} = N_A + N_B$）。

若 A 和 B 的相互作用可忽略，$E_{total} = E_A + E_B$，取 $\Omega(E_{tot})$ 为 A+B 的总态数，当 A 处于某一状态，B 可处于 $\Omega_B(E_{tot} - E_A)$ 态数，∴ A 系统处于这个状态的几率是

$$\rho_{An} = \frac{\Omega_B(E_{tot} - E_A)}{\Omega(E_{tot})}$$

（等概率）

$E_A$ 对 $\bar{E}_A$ 偏离小的态才是重要的。由 $\bar{E}_A \ll E_{tot}$，$E_A \ll E_{tot}$ 的态才是重要的。B 的具体性质不重要，∴ 我们可以用一个自由粒子系统来代替它。由上章的推论 1，

$$\Omega_B(E_{tot} - E_A) \sim (E_{tot} - E_A)^M, \quad M \sim O(N_B) \sim O(N).$$

由于 M 很大，"$E_{tot}^M \left(1 - \frac{E_A}{E_{tot}}\right)^M = E_{tot}^M \left(1 - M\frac{E_A}{E_{tot}} + \cdots\right)$" 二项式展开把高阶项忽略不合适。

要这么展开是

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

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

这时，可以把 $O(E_A^2/E_{tot}^2)$ 项忽略掉。~~这给我们一个启发，因此~~ 对 $\Omega_B$ 也作同样处理

$$\rho_{An} = \frac{1}{\Omega(E_{tot})} e^{\ln \Omega_B} = \frac{1}{\Omega(E_{tot})} e^{\left\{\ln \Omega_B(E_{tot}) - \frac{\partial \Omega_B(E)}{\partial E_{tot}} E_A + \cdots\right\}}$$

$$\simeq \frac{\Omega_B(E_{tot})}{\Omega(E_{tot})} e^{-\beta E_A} \triangleq \frac{1}{Z_N} e^{-\beta E_A},$$

其中 $\beta = \frac{\partial \Omega_B(E_{tot})}{\partial E_{tot}}$，由大热源决定，从而得

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

$\boxed{k_B = 1.38 \times 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K}}$

$$\rho_{An} \equiv \rho_n, \quad \sum_n \rho_n = 1, \quad \Rightarrow \quad Z_N = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

$E_A = E_n$，$Z_N$ 就是正则系综的配分函数。

$$\hat{Z}_N = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H} = \sum_n \langle n | e^{-\beta H} | n \rangle = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

## §4.2 热力学

$$\cancel{\bar{A} = \frac{1}{Z} \mathrm{Tr}(A e^{-\beta H}) = \sum_n}$$

$\hbar$, $e$, $c$, $m_e$
$10^{-34}$ J·s, $10^{-19}$ C, $10^8$ m/s, $10^{-30}$ kg

$$\bar{A} = \sum_n A_n \rho_n = \frac{1}{Z_N} \sum_n \langle n | A | n \rangle e^{-\beta E_n}$$

$$= \frac{1}{Z_N} \sum_n \langle n | A e^{-\beta H} | n \rangle = \mathrm{Tr}(\hat{A}\hat{\rho})$$

没有 $\exists E_A = E_B$ 的限制

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：$p_n = -\frac{\partial E_n}{\partial V}$，

$$p = \sum_n p_n \rho_n = \sum_n -\frac{\partial E_n}{\partial V} e^{-\beta E_n} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V} \ln Z_N.$$

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

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

$$= k_B\, d\left(\ln Z_N - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N\right)$$

$$\therefore S = k_B\left(\ln Z_N - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N\right)$$

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

## §4.3 能量涨落，热力学极限和经典极限

（在热力学中，涨落用方差表示）能量涨落，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 $\sqrt{\overline{(E-\bar{E})^2}}/\bar{E}$。

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

$$= \overline{E^2} - 2\bar{E}^2 + \bar{E}^2 = \overline{E^2} - \bar{E}^2$$

$$\overline{E^2} = \sum_n E_n^2 \rho_n = \cdots = \bar{E}^2 - \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}\Big|_{N,V}$$

（请自证）

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

∴ 相对方均根为

$$\frac{\sqrt{\overline{(E-\bar{E})^2}}}{\bar{E}} = \frac{\sqrt{k_B T^2 C_V}}{\bar{E}} \cancel{\propto \frac{\sqrt{N}}{N}}$$

~~（∵ $C_V$，$\bar{E}$ 为广延量，把温度因子去掉）~~

对于经典的理想气体 $\propto T$，记为 AT

$$\doteq \frac{\sqrt{k_B C_V T} T N}{AT \cdot N} \propto \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

实际 n cond. 中的粒子一般都是这个数量级

* 热力学极限是指，$N, V \to \infty$，但粒子数密度不变：$n = \frac{N}{V}$ 固定。

非相对论

* 我们前面都用量子态写出，当热波长 $\lambda_T = h/(2\pi m k_B T)^{1/2} \ll \overline{\delta r}$（平均粒子间距）

$\Delta E = E_n - E_{n-1} \ll k_B T$ 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.

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

$(d\Omega) = \frac{1}{N!\,h^{3N}}\int d^3p_1\cdots d^3p_N\, d^3r_1\cdots d^3r_N$.

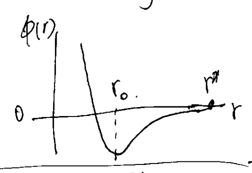
对动量积分是简单的高斯积分，∴先积掉动量

$Z_N = \frac{1}{N!\,\lambda_T^{3N}} Q_N(\beta, V)$，$\lambda_T$是热波长.

$Q_N = \int d^3r_1\cdots d^3r_N\, e^{-\beta\sum_{i<j}\phi_{ij}} = \int (d\vec r)\prod_{i<j} e^{-\beta\phi_{ij}}$

是位形配分函数. 对理想气体，$\phi_{ij}=0$，$Q_N = V^N$.

我们假设$\phi_{ij}$是短程势，(例如，分子气体)




$r^*$为力程 $\sim 10^{-8}$cm $\sim$ 1Å (0.1nm).

$r<r_0$，分子间很快地强排斥

$r>r_0$. 分子间弱吸引.

$$\boxed{\begin{aligned}&\text{定义 } f_{ij} = e^{-\beta\phi_{ij}}-1\\ &f(r) \Rightarrow \begin{cases} -1, & r\to 0.\ (\phi\to+\infty)\\ 0, & r>r^*,\ (\phi\to 0)\end{cases}\end{aligned}}$$

$Q_N = \int (d^3\vec r)\prod_{i<j}(1+f_{ij})$

$= \int (d^3\vec r)\left(1+\sum_{i<j} f_{ij} + \sum_{i<j} f_{ij}\sum_{i'<j'} f_{i'j'} + \cdots\right)$

假设 $e^{-\beta\phi(r_0)}-1 \ll 1$. 即 $e^{-\beta\phi(r_0)}/2 \ll 1$，则在最低阶近似下，$f_{ij}$的高阶项可忽略

$Q_N \approx \int (d^3\vec r)\left(1+\sum_{i<j} f_{ij}\right)$

$= V^N + \frac12 N(N-1)V^{N-2}\int d^3r_1 d^3r_2 f_{12}$

作积分变量变换 $\vec r_1 - \vec r_2 = \vec r$，忽略边界效应.

$\int d^3r_1 d^3r_2 f_{12} = \int d^3r_1\int d^3r\, f(|\vec r|) \simeq V\int d^3r\, f(r)$.

$\therefore Q_N \simeq V^N\left(1+\frac12(N^2-N)/V\cdot\int d^3r\, f(r)\right)$

$\simeq V^N\left(1+\frac{N^2}{2V}\int d^3r\, f(r)\right)$.

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

$\simeq N\ln V + \frac{N^2}{2V}\int d^3r\, f(r)$. 收敛方程讨论

压强，

$p = \frac1\beta\frac{\partial}{\partial V}\ln Z_N = \frac1\beta\frac{\partial}{\partial V}\ln Q_N$

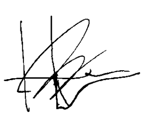
$= k_BT\left[\frac NV - \frac{N^2}{2V^2}\int d^3r\, f(r)\right]$

$= \frac{Nk_BT}{V}\left[1-\frac{N}{2V}\int d^3r\, f(r)\right]$

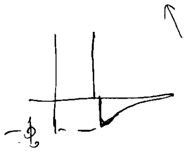
$B_2 = -\frac N2\int d^3r\, f(r)$ 即第二维里系数

例刚球势

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



范德瓦尔斯力，来源于分子之间的偶极相互作用




$B_2 = -\frac N2\int_0^\infty \left(e^{-\phi(r)/k_BT}-1\right)4\pi r^2dr$

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

(设$\phi_0 \ll k_BT$，)

$\simeq 2\pi N\left(\frac{r_0^3}{3} - \phi_0\frac{r_0^3}{3kT}\right) = Nb - \frac{Na}{kT}$.

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

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

范德瓦尔斯方程

第五章 巨正则系综

与正则系综时类似，但粒子数同时也作为变量

$E_T = E_A + E_B$，$N_T = N_A + N_B$.

$\rho_n = \rho_{An} = \frac{\Omega_B(N_T-N_A, E_T-E_A)}{\Omega(N_T, E_T)}$

$= \frac{1}{\Omega(N_T,E_T)}\, e^{\ln\Omega_B(N_T-N_A, E_T-E_A)}$

$= \frac{\Omega_B(N_T,E_T)}{\Omega(N_T,E_T)}\, e^{-\frac{\partial\ln\Omega_B(N_T,E_T)}{\partial N_T}N_A - \frac{\partial\ln\Omega_B(N_T,E_T)}{\partial E_T}E_A}$

$\equiv \frac{1}{Z_G}\, e^{\beta\mu N_A - \beta E_A}$

去掉A的指标，$N_A\to N$，$E_A\to E_n$

$\rho_{Nn} = \frac{1}{Z_G}\, e^{-\beta(E_n-\mu N)}$.

由归一化，$\sum_{N=0}^{\infty}\sum_n \rho_{Nn} = 1$

$\Rightarrow Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N}\sum_n e^{-\beta E_n}$

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

* 巨正则系综在凝聚态物理中最常用。

(effective) $\mu$ = Fermi energy.

* $\bar N = -\frac{\partial}{\partial \beta\mu}\ln \mathcal{Z}_G = -k_BT\left(\frac{\partial}{\partial\mu}\ln \mathcal{Z}_G\right)_T$

$\bar E = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln \mathcal{Z}_G$

$p = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln \mathcal{Z}_G$

$S = k_B\left(\ln \mathcal{Z}_G - \alpha\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln \mathcal{Z}_G - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\ln \mathcal{Z}_G\right)$

$(\alpha = -\beta\mu)$

$F = -k_BT\ln \mathcal{Z}_G + k_BT\alpha\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln \mathcal{Z}_G$

$\Psi = -k_BT\ln \mathcal{Z}_G$

请自证

* 能量和粒子数的涨落 ~ $\frac{1}{\sqrt N}$.

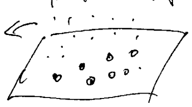
* 经典极限下

$\mathcal{Z}_G = \sum_N e^{-\alpha N}\mathcal{Z}_N$

$\mathcal{Z}_N = \frac{1}{N!h^s}\int d\Omega_N\, e^{-\beta E_N}$

* 应用举例：固体表面的吸附率

外部气体



○为吸附中心(空)

●为吸附了分子的吸附中心

3

$\theta = \frac{\bar N}{N_0} = \frac{\text{被吸附分子平均数}}{\text{吸附中心数}}$

把外部分子当作大热源，外部分子会达到平衡 $N \to \bar N$. $(T, \mu, V)$ 确定，设分子被吸附后能量为 $-\varepsilon_0$，则 $E_N = -N\varepsilon_0$.

$$\mathcal{Z}_G = \sum_{N=0}^{N_0}\sum_n e^{-\alpha N-\beta E_N} = \sum_{N=0}^{N_0}\sum_n e^{\beta(\mu+\varepsilon_0)N}$$

$n$ 表示 $N$ 个分子占据 $N_0$ 个吸附中心中 $N$ 个时的特定状态，这样的状态一共有 $\frac{N_0!}{N!(N_0-N)!}$ 个，且能量相等.

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

$$\mathcal{Z}_G = \sum_{N=0}^{N_0}\frac{N_0!}{N!(N_0-N)!}e^{\beta(\mu+\varepsilon_0)N} = \left(1+e^{\beta(\mu+\varepsilon_0)}\right)^{N_0}$$

$$\bar N = -\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln \mathcal{Z}_G = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\ln \mathcal{Z}_G\Big|_T = N_0\frac{\partial}{\partial\alpha}e^{\alpha+\beta\varepsilon_0} = \frac{N_0e^{\beta(\mu+\varepsilon_0)}}{1+e^{\beta(\mu+\varepsilon_0)}}$$

$$\therefore \theta = \frac{\bar N}{N_0} = \frac{1}{1+e^{-\beta(\mu+\varepsilon_0)}}.$$

平衡态，$\mu$ = 外部气体化学势，设其为理想气体，已知 [(8.9.9)]

$$e^{-\beta\mu} = \frac{(2\pi mk_BT)^{3/2}k_BT}{ph^3}$$

于是 $\theta = \frac{\bar N}{N_0} = \frac{ph^3}{ph^3+(2\pi m)^{3/2}(k_BT)^{5/2}e^{-\varepsilon_0/k_BT}}$.

$p\uparrow, \theta\uparrow$; $T\uparrow, \theta\downarrow$.

布置习题

1. 用巨正则系综计算单原子分子理想气体的热力学函数.
2. 林书 8.9, 8.10, 8.12

分数量子统计 $d=3,2,1$.

这章，我们讨论量子统计. 对 $d=3$，量子系统 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 用巨正则系综推导 Bose 和 Fermion 统计

$$\mathcal{Z}_G = \sum_{N=0}^{\infty}\sum_{s(\text{fixed } N)} e^{-\alpha N-\beta E_{Ns}}$$ ($s$ 为状态)

~~把能量 $E_{N,m}$ 态分类~~

把 $E_{Ns_1} = E_{Ns_2} = \cdots = E_N$ 的态分在一起

$$\mathcal{Z}_G = \sum_{N=0}^{\infty}\sum_{E_N}\sum_{s(E_{Ns}=E_N)} e^{-\alpha N-\beta E_{Ns}}$$

对自由粒子，$E_N = \sum_\lambda a_\lambda\varepsilon_\lambda$，$N = \sum_\lambda a_\lambda$

$\{a_\lambda\}$ 是一个粒子数分布.

$$\mathcal{Z}_G = \sum_{N=0}^{\infty}\sum_{E_N}\sum_{\{a_\lambda\}|\sum_\lambda a_\lambda\varepsilon_\lambda=E_N\}} W(\{a_\lambda\})e^{-\alpha\sum_\lambda a_\lambda-\beta\sum_\lambda a_\lambda\varepsilon_\lambda} = \sum_{\{a_\lambda\}} W(\{a_\lambda\})e^{-\sum_\lambda(\alpha+\beta\varepsilon_\lambda)a_\lambda}$$

这里 $\{a_\lambda\}$ 包含了所有可能分布（各种能级，各种粒子数）.

对费米子

$$W_\lambda = \frac{g_\lambda !}{a_\lambda !(g_\lambda - a_\lambda)!} \qquad W(\{a_\lambda\}) = \prod_\lambda W_\lambda$$

对玻色子

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

$$Z_G = \sum_{\{a_\lambda\}} \prod_\lambda \left[ W_\lambda e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_\lambda)a_\lambda} \right]$$

$$= \sum_{a_1} \cdots \sum_{a_\lambda} \cdots \prod_\lambda \left[ W_\lambda e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_\lambda)a_\lambda} \right]$$

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

$$Z_\lambda^{(F)} = \sum_{a_\lambda=0}^{g_\lambda} \frac{g_\lambda !}{a_\lambda !(g_\lambda - a_\lambda)!} e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_\lambda)a_\lambda} = \left[1 + e^{-\alpha-\beta\varepsilon_\lambda}\right]^{g_\lambda}.$$

$(a_\lambda \le g_\lambda)$

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

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

$$= \left(1 - e^{-\alpha-\beta\varepsilon_\lambda}\right)^{-g_\lambda}$$

$$\therefore \ Z_G = \prod_\lambda \left(1 \pm e^{-\alpha-\beta\varepsilon_\lambda}\right)^{\pm g_\lambda}.$$

$$\ln Z_G = \pm \sum_\lambda g_\lambda \ln\left(1 \pm e^{-\alpha-\beta\varepsilon_\lambda}\right).$$

* 求 $\bar{a}_\xi$ (分布函数的平均值)

$$\bar{a}_\xi = \sum_N \sum_{m} a_\xi \rho_{Nm}$$

$$= \frac{1}{Z_G} \cancel{\sum\sum} \left( \sum_{a_\xi} a_\xi W_\xi e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_\xi)a_\xi} \right) \cdot \prod_{\lambda\ne\xi} Z_\lambda$$

$$= \frac{1}{Z_\xi} \sum_{a_\xi} a_\xi W_\xi e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_\xi)a_\xi}$$

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

$$= -\frac{\partial}{\partial\alpha}\left(\pm g_\lambda \ln\left(1 \pm e^{-\alpha-\beta\varepsilon_\lambda}\right)\right)$$

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

## §6.2 量子统计和波函数 ( ~~n 粒子统计~~ Feynmann )

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, 根据微观粒子的全同性

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

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

对费米子, 由于 Pauli 原理

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

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

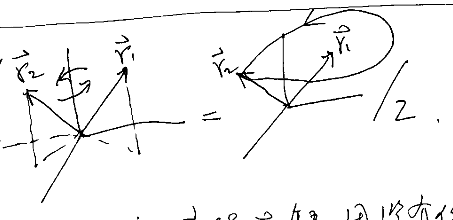
即 $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots) = -\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \cdots)$, 即 $\alpha_{12} = \pi \pm 2n\pi$

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, 波函数的 phase 变化

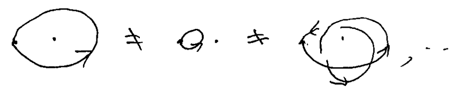


在三维空间, $\vec{r}_2$ 绕 $\vec{r}_1$ 转一周没有任何拓扑障碍, 1次和0次回到原来即只能有 phase

$e^{i\varphi} = e^{i2\pi n} \Rightarrow$ $n$ = odd, fermion; $n$ = even, boson | 三维及以上空间只能有 boson or fermion

交换: $e^{i\theta}, \theta = \varphi/2$

在二维空间,



例如

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

$\Rightarrow (z_2 - z_1)^\alpha = (-1)^\alpha (z_1 - z_2)^\alpha$. 有一个任意的 phase $e^{i\alpha\pi}$. 下章将详细讨论之,

(这称为 anyon, 任意子).

在一维空间

二个粒子的交换只能通过~~相互~~碰撞, ∴ 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

$$\rho = \frac{e^{-\beta H}}{\mathrm{Tr}\, e^{-\beta H}} \qquad \rho(\beta) \text{ 是温度的函数.}$$

$\tilde{\rho} = e^{-\beta H}$ 是未 normalized 的密度矩阵

$$-\frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta}(\tilde{\rho}_{ij}) \quad \text{能量表象}$$

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

$$= (E_i \tilde{\rho}_{ij}) = H\tilde{\rho}.$$

$$\therefore \quad -\frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial \beta} = H\tilde{\rho}, \qquad (\tilde{\rho}(0) = 1).$$

这是算符方程，在任何表象都成立，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: $u = \beta\hbar$.

$$\hbar \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial u} = -H\tilde{\rho}(u).$$

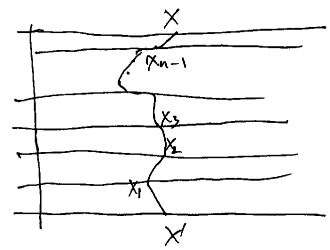
Formally: $\tilde{\rho}(u) = e^{-Hu/\hbar}$.

$[\hbar\beta] = [t]$，于是定义 $u = n\varepsilon$

$$\rho(u) = e^{-H\varepsilon/\hbar} e^{-H\varepsilon/\hbar} \cdots e^{-H\varepsilon/\hbar} = \rho_0 \rho_1 \cdots \rho_n.$$

在坐标表象：

$$\rho(x,x';u) = \int \cdots \int \rho(x, x_{n-1};\varepsilon)\rho(x_{n-1},x_{n-2};\varepsilon) \cdots \rho(x_2,x_1;\varepsilon)\rho(x_1,x';\varepsilon)\, dx_{n-1}\cdots dx_1.$$




$n \to \infty$, $\varepsilon \to 0$, $n\varepsilon = u$.

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

$$\Phi[x(u)] = \lim_{\substack{n\to\infty \\ \varepsilon\to 0 \\ u=\varepsilon n}} \rho(x,x_{n-1};\varepsilon)\cdots\rho(x_1,x';\varepsilon).$$

$$\mathcal{D}x(u) = \lim_{n\to\infty} dx_1 \cdots dx_{n-1}.$$

以一维自由粒子为例，$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$，

$$\rho(x,x';\varepsilon) \approx \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar\varepsilon}}\, e^{-(m/2\hbar\varepsilon)(x-x')^2}$$

(具体推导见 Feynman 的书)

作为练习，请自己导出

直接代入 $-\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\rho(x,x';\varepsilon) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\rho(x,x';\varepsilon)$ 证明是对的. 练习.

$$\rho(x,x';u) = \lim_{\varepsilon\to 0}\int \frac{dx_1}{\sqrt{2\pi\hbar\varepsilon/m}} \cdots \frac{dx_{n-1}}{\sqrt{2\pi\hbar\varepsilon/m}}\, e^{-\frac{m\varepsilon}{2\hbar}\left[\left(\frac{x-x_{n-1}}{\varepsilon}\right)^2 + \cdots + \left(\frac{x_1-x'}{\varepsilon}\right)^2\right]}$$

$$\frac{x_k - x_{k-1}}{\varepsilon} \to \frac{dx(\tau)}{d\tau} = \dot{x}(\tau)$$

$$\rho(x,x';u) = \int \mathcal{D}x\, e^{-S/\hbar}$$

其中 $S = \int_0^{u} d\tau\, \mathcal{L}(\tau)$，$\mathcal{L}(\tau) = \frac{m}{2}(\dot{x}(\tau))^2$ 自由粒子的拉氏量.

$Z = \mathrm{Tr}\,\rho$，在坐标空间

$$Z = \int dx\, \rho(x,x) = \int_{x(0)=x(\beta\hbar)=x} \mathcal{D}x(\tau)\, e^{-\int_0^{\beta\hbar} d\tau\, \mathcal{L}}$$

这对任何相互作用系统都成立，对巨正则系综

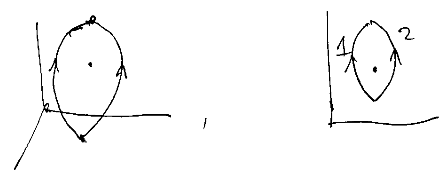
$$Z_G = \int \mathcal{D}x(\tau)\, e^{-S_G}, \qquad S_G = S - \mu N.$$

## 6.4 任意子、辫子群和其他：d=2.

partition function 中的 $\tau \to it$，就是量子力学中一个粒子的传播子.

$$\rho(\vec{x},\vec{x}';t) = \int \mathcal{D}x\, e^{i\int_0^t dt\, \mathcal{L}}$$

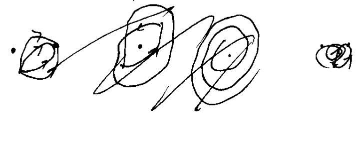
$\mathcal{D}x$ 是对所有可能的路径求和. 在三维空间，任何路径对点状拓扑障碍是等价的. 但在二维空间




路径"1"和"2"不等价，对"1"和"2"不能连续地变.

$$\therefore \quad \mathcal{D}x \to \sum_\alpha \varphi(\alpha)\, \mathcal{D}x_\alpha$$

后一个 $\mathcal{D}x_\alpha$ 中的所有路径都可以连续变换. $\alpha$ 是二维空间中所有可能变换路径的等价类.

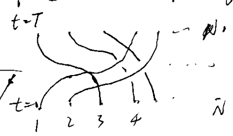


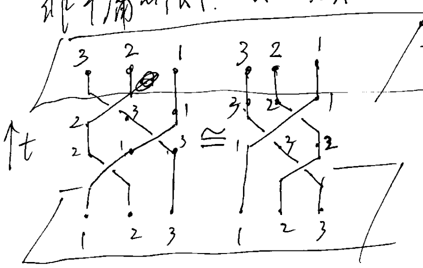
(49)

一圈　二圈　三圈，…

但没有足够的理由说所有的 $\Phi(\alpha)$ 都相同. 量子力学告诉我们 $\Phi(\alpha)$ 可是一个复数. 但在同一等价类中的路径积分之表明 $\Phi(\alpha)$ 是一个 phase factor，即 $|\Phi(\alpha)|=1$.

若二维空间有 N 个粒子，则记 $R^{2N}-\{r_i,\dots,r_j\}=M_N$，是位形空间，是多连通的，∴ 有很多非平庸的路径 等价类

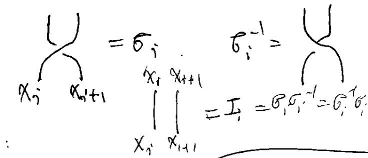



Braiding！　Braid group.
辫子群

思考题：
为什么 Fermion 的自旋是半整数 Boson 的自旋是整数？

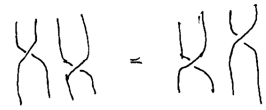
对 N 个粒子，有 $B_N(R^2)$. 显然，$B_N$ 中的所有群元（无限，nonabelian）都可以用最邻近二个粒子的 braiding 来生成，记 $\sigma_i$ 是 $x_i$ 与 $x_{i+1}$ 的对换，且左边的线在右边的上边：




从三个粒子的图看：

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

另外：

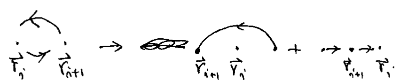


$$\sigma_i\sigma_k=\sigma_k\sigma_i\quad(k\neq i\pm1).$$

辫子群是一个 non-abelian group 但一维表示是 Abelian. 三维 ⇒ 置换群 $Z_2$

这就是一个辫子群所满足的所有关系. 设 $\Phi_\theta(\sigma_i)$ 是生成元的一维表示. $\Phi_\theta(\sigma_i)=e^{-i\theta}$ 满足辫子群关系.（$0\le\theta<2\pi$）. 当 $\theta=0$，⇒ Bose 统计，当 $\theta=\pi$，⇒ Fermi 统计. $\theta$ = 分数. 分数统计.

(50)




$$\therefore\ \Phi_\theta(\sigma_i^{\pm1})=e^{\mp i\theta}=e^{-i\frac{\theta}{\pi}(\pm\pi)}=\exp\left[-i\theta/\pi\sum_{i<j}\Delta\phi_{ij}\right]$$

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

推广到一般的 $\alpha$：

$$\Phi_\theta(\alpha)=\exp\left(-i\frac{\theta}{\pi}\int dt\,\frac{d}{dt}\sum_{i<j}\phi_{ij}\right).\quad r=(r_1,\dots,r_n).$$

∴ 传播子

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

现在来看分数统计的路径积分与波函数的讨论的关系.

多值的波函数 记 $\psi(r,t)$ 是多值波函数（single-valued）.

由传播子定义

$$\psi(r',t')=\int_{M_N}dr\,K(r't';rt)\,\psi(r,t).$$

设 $r_0$ 是 $M_N$ 中一个固定点. 定义

$$\cancel{\tilde\psi(r,t)=\exp\left\{-i\frac{\theta}{\pi}\int_{r_0}^{r}d\left(\sum_{i<j}\phi_{ij}(t)\right)\right\}\psi(r,t)}.$$

现在来看分数统计的波函数的讨论.

如果没有 braiding 图时，

$$\psi(r't')=\int\mathcal{D}r\,K^{(0)}(r't';rt)\,\psi(r,t).$$

定义

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

考虑了 braiding 图后的波函数，（$r^0$ 是一个参考点，如 ~~braiding~~ $t=0$ 时的 ），则

$$\tilde\psi(r',t')=\int\mathcal{D}r\,K(r't';rt)\,\tilde\psi(r,t)$$

K 包括从 $t\to t'$ 时的 braiding 图.

若把坐标

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

$$=\prod_{i<j}(z_i-z_j)^{\theta/\pi}f(z,t).$$

其中 f 是交换对称的.

则 $\theta$ 的确给出统计参数.

## §6.5 一维统计：相互作用和相变

在一维空间，任意二个粒子将要交换位置一定要相互接触，所以除了自由粒子，统计与相互作用相关。~~我们举二个例子~~。首先，我们推广Bose和Fermi统计：N个particle占据G个态，

$$W_s = \frac{[G+(N-1)(1-s)]!}{N!\,[G-sN-(1-s)]!}$$ → 非整数也适用 Γ-function

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

$$W = \prod_\alpha \frac{\left[G_\alpha + N_\alpha - 1 - \sum_\beta s_{\alpha\beta}(N_\beta - \delta_{\alpha\beta})\right]!}{N_\alpha!\left[G_\alpha - 1 - \sum_\beta s_{\alpha\beta}(N_\beta - \delta_{\alpha\beta})\right]!}$$

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"相互间的相互作用。

二个例子。

例1. δ相互作用玻色子 ($c=0$, 玻色)

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

(周期性边界条件) 这个问题可严格求解。作"Fourier"展开，在动量空间，色散是 $E = \sum_i k_i^2$。

在热力学极限下，$\alpha \to k$ 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 $c$，称为推广的理想气体。

例2: Calogero-Sutherland (Fermion 玻色)

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

$L\to\infty$，相互作用 $\to \frac{\lambda(\lambda-1)}{(x_i-x_j)^2}$。

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

$$\therefore \theta = 2\pi(\lambda-1)\,\mathrm{sgn}(k-k').$$

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

$\lambda=2$. dual semion.

可以根据Bethe Ansatz写出"单粒子能谱" $\epsilon(k)$。这个 $\epsilon(k)$ 一般由一个积分方程解出 (但对C-S model:

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

于是 $Z_G$:

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

(~~见参考书~~)

## 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。在一些特殊参数下，两相或三相可以平衡。这些参数称为相变线、点等。于是，可以根据这些面、线、点，画出参数空间的相图。根据热力学量在相平衡时的行为，可以来分类相变。

一级相变：相变点，两相的化学势相等，但有一阶偏微分不相等，即 $\mu^a - \mu^b = 0$，$s^a - s^b = -\left(\frac{\partial\mu^a}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial\mu^b}{\partial T}\right)_p \neq 0, \ldots$

二级相变：$\Delta\mu=0$，$\Delta s=0$，$\Delta V=0$，… 但 $\frac{\partial^2\mu}{\partial T^2}$，$\frac{\partial^2\mu}{\partial T\partial p}$，$\frac{\partial^2\mu}{\partial p^2}$ 不连续或发散。

比热 $\Delta C_p$，$\Delta\alpha$ 膨胀系数，$\Delta\kappa_T$ 压缩系数 不连续或发散

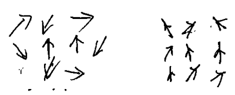
同样可以定义n级相变。但二级相变的例子只有BEC。三级以上的相变在自然界还未发现。

(K-T，有无限级相变之说)

## §7.1 朗道二级相变理论简介 (1)

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。

序参量是用于区分两个相不同的"物理量"，例如，在磁性物质中，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积分相互作用，铁磁物质中的电子自旋趋于同向，平均来说 $M\neq0$。$M=0$ 到 $M\neq0$ 的温度就是临界温度 $T_c$。



$M=0$ $\quad$ $M\neq0$

这个 $M$ 称为铁磁序序参量。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，$M\neq0$ 表明电子自旋倾向取某一方向，"转动不变性"被破坏，这称为对称性破缺。降温引起的 $M\neq0$ 是电子之间相互作用造成的，这种称为"自发破缺"，SU(2) 对称性也可由加一外磁场引起，称为"明显破缺"。序参量也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<br>玻色子超流 | 规范对称性守恒<br>$k=0$ 粒子数守恒 | \|电子对波函数\|$^2$<br>ODLRO |
| (CuZn) 二元合金有序无序相变 | 晶格点群对称性 | $\frac{W_1-W_2}{W_1+W_2}$ ($W_i$: 占位的几率) |

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） | $\rho_{liquid}-\rho_{gas}\neq0$ |
| 外磁场中超导-金属相变 | 一级相变（电子对体积突变） | \|超导电子对波函数\|$^2$ |
| 理想玻色子超流 | 三级相变 | $k=0$ 玻色子密度 |

朗道理论要点是把自由能在临界点附近按序参量展开，然后给出序参量对温度的依赖。林老师书中举了 $H=0$ 时 $M$ 的例子，同学们自己看。这里再举一个超导的例子，即所谓 GL 理论。超导体的 Gibbs 自由能为序参量 $\psi$（电子对的波函数）的函数，在临界点 $g_s(\psi=0)=g_n$。$g_n=f-B\cdot H$ 是正常态的 Gibbs free energy。展开 $g_s(\psi)$

$$g_s(\psi)=g_n+A|\psi|^2+\left(\frac{B}{2}\right)|\psi|^4+\cdots \quad (\psi\text{是复数})$$

当 $T<T_c$，$g_s<g_n$，∴ $A(T)<0$，（且 $\alpha(T_c)=0$），∴

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

$B(T)$ 是 $|\psi|^4$ 的系数，∴ 取 const. 即可。

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

~~在平衡态~~ 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，$g_n-g_s=\mu_0H_c^2(T)/2$，

∴ 在 $T_c$ 附近

$$H_c^2(T)=\frac{A^2}{\mu_0B_c}=\frac{(T_c-T)^2}{\mu_0B_c}\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)^2_{T=T_c}$$

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

GL 理论超出原有 Landau 理论一地方是，假设序参量 $|\psi|^2=n_s$ 有空间分布，这样，$g_s$ 也有空间分布，

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

⇓ 加外场后

$$\left|(-i\hbar\nabla-e^*\vec{A})\psi\right|^2=|D\psi|^2$$

总 Gibbs 自由能为

$$G_s=\int d^3r\, g_s(\vec r)$$

$$\frac{\delta G_s}{\delta\psi^*}=0\Rightarrow\begin{cases}A\psi+B|\psi|^2\psi-\frac{\hbar^2}{2m^*}D^2\psi=0\\ \vec n\cdot\vec D\psi=0 \quad (\text{在边界上})\end{cases}$$

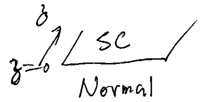
G-L 方程一个简单应用 序参量的相干长度

考虑弱场 $|A\psi|\ll|D\psi|$，则可以在 GL 方程中忽略 $A$ 项，而 $\psi$ 与 $\psi_0=\psi(\infty)=$ [illegible] 很接近。定义 $f=\frac{\psi}{\psi_0}$，取 $f^*=f$。则

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*\alpha}\nabla^2 f + f - f^3 = 0,$$

$\xi^2(T)$. $\quad \xi^2\nabla^2 f + f - f^3 = 0$.

ξ是这方程的特征长度. 半无限大超导体,




$$\begin{cases} \xi^2 \frac{d^2 f}{dz^2} = -f(1-f^2). \\ f(z=0)=0, \quad \frac{df}{dz}\Big|_{z\to\infty}=0 \\ f(z=\infty)=1 \quad \left(\frac{df}{dz}\right)_{z\to\infty}=0 \end{cases}$$

两边乘以 $\frac{df}{dz}$, $\int_\infty^z dz$

$$\int_\infty^z dz\, \xi^2 \frac12 \frac{d}{dz}\left(\frac{df}{dz}\right)^2 = \int_\infty^z dz \frac{d}{dz}\left(\frac14 f^4 - \frac12 f^2\right).$$

$$\frac12\xi^2\left(\frac{df}{dz}\right)^2 = \frac14 f^4 - \frac12 f^2 + \frac14 = \frac12(1-f^2)^2.$$

取 $\frac{df}{dz}>0$, $\quad \frac{df}{dz} = \frac{1-f^2}{\sqrt2\,\xi(T)}$, $f=\tanh\frac{z}{\sqrt2\,\xi(T)}$.

在临界点附近,

$$\xi(T) = \frac{\hbar}{\left[2m^*(T_c-T)\frac{d\alpha}{dT_c}\right]^{1/2}} \to \infty, \quad T\to T_c.$$

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,(二级相变之) ~~...~~ $\xi(T)\propto|T-T_c|^{-1/2}$. 物理量在临界点出现的对 $\Delta T$ 的幂律依赖称为临界现象,幂指数则为临界指数. 根据不同的物理量,临界指数记为 $\alpha,\beta,\gamma,\delta,\nu,\eta$.

物理量的统计平均值在临界点附近展开

$\epsilon = \frac{T-T_c}{T_c}$ 展开: $f(\epsilon) = A\epsilon^\lambda(1+B\epsilon^x+\cdots)$, $x>0$.

$\lambda = \lim_{\epsilon\to0}\frac{\ln f(\epsilon)}{\ln\epsilon}$ 就是临界指数.

(1) β 序参量随温度的变化,例如

$M(T) \propto (T-T_c)^\beta$.

$|\psi|^\beta \propto (T-T_c)^{1/2}$. 超导.

$\boxed{\text{序参量} \sim |T-T_c|^\beta}$

~~实验值: β: 0.30–0.35~~

液气临界点: $\Delta\rho\sim(T_c-T)^\beta$
$T\to T_c^-$, $p=p_c$.

(2) 临界等温线的"平坦度", δ.

$H = M^\delta\,\mathrm{sgn}(M)$, $(T=T_c, H\to0)$.

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

$(H-H_c)\sim|M|^\delta$, $(T=T_c)$.

外场 ~ 序参量$^\delta$ ($\downarrow 0$, $\downarrow 0$, $T=T_c$)

(3) $\chi_0$ 或 $k_T$; γ.

$\chi_0 = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T\Big|_{H\to0}$, susceptibility 零场磁化率.

$\boxed{\frac{d\,\text{序参量}}{d\,\text{外场}}\ (\text{外场}\to0) \sim |T-T_c|^{-\gamma}}$

$\chi_0 \sim (T-T_c)^{-\gamma}$, 无论是 $T\to T_c^+$ 还是 $T\to T_c^-$.

零场响应 $k_T = -\frac1V\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$, 等温压缩率

$k_T\sim(T-T_c)^{-\gamma}$, $(T\to T_c, \rho\to\rho_c)$.

(4). 热容(比热), α.

磁体 $C_H \sim |T-T_c|^{-\alpha}$, $(H\to0)$

流体 $C_V\sim|T-T_c|^{-\alpha}$, $(T\to T_c, \rho=\rho_c)$.

~~(5) 关联长度 ν~~

~~例如超导: $f\sim e^{-z/\xi}$, $z\to\infty$~~

(5) 关联长度, 临界指数 ν.

对于统计中的任二物理量 $A(\vec r,t)$, $B(\vec r',t')$

统计平均值 $\langle (A(\vec r,t)-\langle A\rangle)(B(\vec r',t')-\langle B\rangle)\rangle$

称为 AB 之间的关联函数, 例如对自旋系统

$\langle(S_i-\langle S_i\rangle)(S_j-\langle S_j\rangle)\rangle$ (格点位置 i,j)

称为自旋-自旋关联函数.

若 $A=B$, $\vec r=\vec r'$,

$G(r)=\langle(A(\vec r,t)-\langle A\rangle)^2\rangle$ 则代表 $A(\vec r,t)$ 的涨落.

在平均场近似下, 一般地

$G(r)\sim\frac1r e^{-r/\xi}$,

则 ξ 称为关联长度. 在临界点附近

$\xi\sim|T-T_c|^{-\nu}$

$f-1\sim e^{-\frac{z}{\sqrt2\xi}}$

超导 GL eq.: $\xi\sim|T-T_c|^{-1/2}$

而关联长度 $\xi\sim|T-T_c|^{-1/2}$.

与实验比较常有明显偏离. 平均场的 over estimation.

(b) 关联函数，$\eta$ (64)

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.

则动量空间 $G(k) \propto \int d^d r\, G(r) e^{ik\cdot r}$

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

这些临界指数都在实验上可测量，但由于临界点附近的时差很大，每次测量达到平衡所需时间很长（临界慢化），测量精度不高（见林书 p480）。但分析这些结果发现，不同指数之间存在着一定的关系，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个约束，2个独立。

这些关系与具体系统和微观细节无关 (65)

具有一定的普适性：（普适性假设）。

系统的临界行为由二个因决定：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。~~n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，二元合金中的占位比率差。

$n=2$，平面自旋模型（XY模型），超流、超导中的超流与超导波函数。

$n=3$，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无穷大。这时，描述系统其他特征的尺度，例如，lattice spacing，相互作用力程及微观细节，（晶格结构对称性）都不重要，被系统的尺度平均掉。

§7章 量子相变~~[illegible]~~ (67)

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。有一种情况可以：$H=H_0+gH_1$，$[H_0,H_1]=0$。

这时，$H_0$ 和 $H_1$ 同时对角化，有共同本征函数。

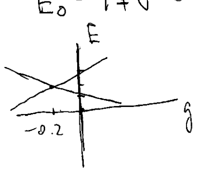
$E_n=E_n^{(0)}+gE_n^{(1)}$.

$E_0=E_0^{(0)}+gE_0^{(1)}$，$E_1=E_1^{(0)}+gE_1^{(1)}$. 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.

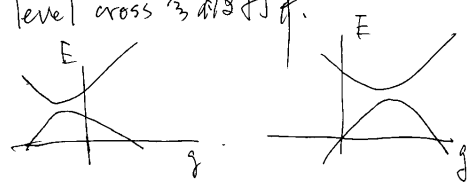
$E_1=2+g3$
$E_0=1+g(-2)$，$g_c=-\dfrac{1}{5}$.




level crossing

一级相变

在大多数情况下，$[H_0,H_1]$ 不对易，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 会有定性的不同。

由此我们看到，量子相变发生在能隙 $\Delta\to0$ 或是基态与激发态 gapless. 即

$\Delta\sim J|g-g_c|^{z\nu}$.（相当于经典相变的 把 $T\to g$）

$J$ 是 non-universal 的，依赖的常数（$=J^{\pm}$，$g\to g_c^{\pm0}$ 时可以不一样）.

类似地，也可以定义 correlation length 若

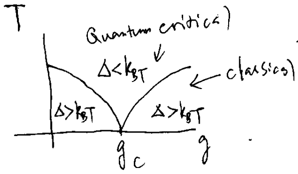
$\xi\sim\Lambda^{-1}|g-g_c|^{-\nu}$，

则 $\Delta\sim\xi^{-z}$.

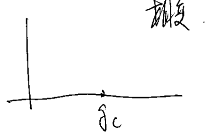
有限温度，分为二种情况，

① $k_BT > \Delta$，这时，量子涨落要比热涨落强，
∴称为 Quantum critical.

② $k_BT < \Delta$，这时量子涨落相对比热涨落小，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 $\langle\bar\sigma\rangle$ 代替 $\sigma_{i+\delta}$，且认为 $\sum_\delta \sigma_{i+\delta} = \sum_\delta \bar\sigma = z\bar\sigma$.

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

这样，$Z_N = \sum_{\sigma_1}\cdots\sum_{\sigma_N} \exp\left[(B+\bar h)\sigma_i\right]$

$$\cancel{= \sum_{\{\sigma\}} \prod_{i=1}^N \exp\beta(B+\bar h)\sigma_i}$$

$$\cancel{= \sum_{\sigma_1}\prod_{i=1}^N \exp\beta(B+\bar h)\sigma_i \cdots \sum}$$

$$= \sum_{\sigma_1} \exp\beta(B+\bar h)\sigma_1 \sum_{\sigma_2} \exp\beta(B+\bar h)\sigma_2 \cdots$$

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

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

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

由此，

$$F = -kT\ln Z_N$$

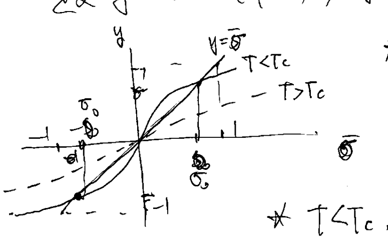
$$= -NkT\left[\ln 2 + \ln\cosh\left[\frac{B}{kT} + \frac{zJ}{kT}\bar\sigma\right]\right]$$

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

$$\Rightarrow \underbrace{\bar\sigma = \tanh\left(\frac{B}{kT} + \frac{zJ}{kT}\bar\sigma\right)}_{\text{自洽方程}}$$

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




* ① $T>T_c$，两条线只有一个交点 $\bar\sigma=0$. ∴方程只有 $\bar\sigma=0$ 的解
* $T<T_c$，两条线有三个交点

$\boxed{\text{即 } T>T_c \text{ 为无序相，} T<T_c \text{ 为有序相.}}$ $\Leftarrow \bar\sigma = \begin{cases} 0 \\ \pm\sigma_0 \end{cases} \Rightarrow \pm\sigma_0$ 时自由能极大

∵ $\ln\cosh x \geq 0$，且 $x=0$ 时为0 ∴ $\bar\sigma=0$ 时 ~~能极大~~

自发破缺！

显然，$H(-\sigma_i) = H(\sigma_i)$，有对称性，

系统处于一个位置 $\bar\sigma = \sigma_0$ or $-\sigma_0$ 态，⇒ 自发破缺.

注意 $\sigma_0$ 是 T 的函数，当 $T\sim T_c$ 时，$\sigma_0\sim 0$.

∴ $\cancel{\tanh x \approx x - \frac{x^3}{3}}$

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

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

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

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

有F，自可以计算 $C_B = \begin{cases} 0, & T\to T_c^+ \\ 3NkT_c, & T\to T_c^- \end{cases}$

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.

⇒ 在平均场下，$\beta=\frac{1}{2}$，$\alpha=0$，$\gamma=1$，$\delta=3$. $T_c = \frac{zJ}{k_B}$ = finite.

§7.4.2 一维伊辛模型的精确解

(平均场对吗？用精确解来检验)

PBC. $(\sigma_1 = \sigma_{N+1})$

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

$$Z = \sum_{\sigma_1,\cdots\sigma_N} \exp\{\underbrace{K}_{J/kT} \sum_n \sigma_n\sigma_{n+1}\}\exp\{\underbrace{B}_{h/kT}\sum_n \sigma_n\}$$

$$= \sum_{\{\sigma_n\},\{\sigma_n'\}} \exp\{B\sigma_1\}\delta_{\sigma_1\sigma_1'} \exp\{K\sigma_1'\sigma_2\} \exp\{B\sigma_2\}\delta_{\sigma_2\sigma_2'}\exp\{K\sigma_2'\sigma_3\}\cdots \cdots \exp\{B\sigma_N\}\delta_{\sigma_N\sigma_N'}\exp\{K\sigma_N'\sigma_1\}.$$

定义 $(V_1)_{\sigma_i\sigma_j} = \exp(K\sigma_i\sigma_j)$

$(V_2)_{\sigma_i\sigma_j} = \exp(B\sigma_i)\delta_{\sigma_i\sigma_j}$

$\begin{pmatrix}\sigma_i = \pm 1 \\ \sigma_j = \pm 1 \\ 2\times 2 \text{ 矩阵}\end{pmatrix}$

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

$$Z = \sum_{\{\sigma_n\},\{\sigma_n'\}} \underline{(V_2)_{\sigma_1\sigma_1'}}(V_1)_{\sigma_1'\sigma_2}\cdots(V_2)_{\sigma_N\sigma_N'}(V_1)_{\sigma_N'\sigma_1}$$

$$= \mathrm{Tr}(V_2V_1\cdots V_2V_1) = \mathrm{Tr}(V_2V_1)^N \quad \boxed{\text{PBC}}$$

$$= \mathrm{Tr}(V_1^{1/2}V_2V_1^{1/2})^N \equiv \mathrm{Tr}(V^N).$$

(11)

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)

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

$$= \sinh B(\sinh^2 B + e^{-4K})^{-1/2}$$

$\xrightarrow[T>0]{B\to 0} 0$. ∴ 在有限温度时没有相变.

(而平均场下，$T_c = \frac{2J}{k_B} \neq 0$. ∴ 平均场在一维失效.)

当 $T\to 0$, $M \propto \frac{\sinh B}{\sinh B} = 1$. 是有序的.

∴ $T_c = 0$. 这时，没有通常的 critical exponents 的定义，见 Pathria 书相关讨论.

§7.4.3 二维伊辛模型.

(11)

二维 Ising model 在 PBC, $h=0$ 时可以严格解. 对简方格子. 可以用转移矩阵的办法去解. 办法是先解一条链. 然后再考虑耦合. 当 $h=0$, 一维的转移矩阵

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

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

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.

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

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

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

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

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

(11)

~~这里~~ ~~$2M\times 2M$~~

$$Z = \sum_{\{\sigma_{m,n}\}} e^{K_1\sum_{m,n}\sigma^z_{mn}\sigma^z_{m\,n+1} + K_2\sum_{m,n}\sigma^z_{mn}\sigma^z_{m+1,n}}$$

对给定 m,

第一部分就是 $\prod_j V_1(j,m)$,

$$= V(m) = (\sinh 2K_1)^{M/2}\exp\left(K_1\sum_j \sigma_{jx}^{(m)}\right)$$

第二部分 $e^{K\sum_j \sigma^z_{mj}\sigma^z_{m+1\,j}} \equiv V_2(m)$ ($2M\times 2M$ 矩阵的矩阵元)

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

$V_1$ 和 $V_2$ 都是 $2M\times 2M$ 矩阵. ~~要求V的对角化~~

V 的对角化: 定义

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

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

$\sigma_{j\pm} = (\sigma_{jx} + i\sigma_{jy})/2$ 则

$\{C_j^+, C_{j'}\} = \delta_{jj'}$, 其他为 0.

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

做过来：$\sigma_{j+} = \left[\exp\left(\pi i \sum_{\ell=1}^{j-1} c_\ell^+ c_\ell\right)\right] c_j$

$\sigma_{j-} = [\qquad\quad] c_j^+$.

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，∴ 特性不变.

∴ 在 $V_1$ 和 $V_2$ 中作这样的变换. $\sigma_x\sigma_y = i\sigma_z$.

这样，$V_1 = (\sinh 2K)^{M/2} \exp\left[-2K_1 \sum_j (\sigma_+\sigma_- - \frac{1}{2})\right]$

$= (\sinh 2K)^{M/2} \exp\left[-2K \sum_j (c_j^+ c_j - \frac{1}{2})\right]$

在 $V_2$，$\sigma_z \to \sigma_x = \sigma_+ - \sigma_-$，代过来计算.

$$V_2 = \exp\Big\{K_2 \sum_{j=1}^{M} (c_j^+ - c_j)(c_{j+1}^+ + c_{j+1}) - (-1)^{\hat n}(c_M^+ - c_M)(c_1^+ - c_1)\Big\}$$

$\hat n = \sum_{\ell=1}^{M} c_\ell^+ c_\ell$.

$V_1 V_2$ 是一个自由费米子系统. 可以对角化.

结果是 (16)

$$\frac{F}{N} = -\beta^{-1}\left[\ln(2\sinh 2K_1)^{1/2} + \frac{1}{4\pi}\int_{-\pi}^{\pi} \epsilon_q \, dq\right]$$

$\cosh \epsilon_q = \cosh 2K_2 \cosh 2a - \sinh 2K_2 \sinh 2a \cos q$.

一些结果 *. $T_c$ 由 $\sinh 2a = \sinh 2K_2$ 定

当 $J_1 = J_2$ 时，$\frac{k_B T_c}{J} = 2.27$.

* 比热 $c \propto \ln\left|1 - \frac{T}{T_c}\right|$.

* $M(T) = \begin{cases} (1-\frac{T}{T_c})^{1/8} & T < T_c \\ 0 & T > T_c \end{cases}$

* $g(r) \sim \begin{cases} (T_c - T)^{1/4} e^{-r/\xi} / (r/\xi)^{1/2} & T > T_c \\ (T_c - T)^{1/4} e^{-2r/\xi} / (r/\xi)^2, & T < T_c \end{cases}$

$\xi \sim (T - T_c)^{-1}$.

* $\chi \sim |t|^{-7/4}$.

| | | MF | |
|---|---|---|---|
| | $\alpha = 0$ (ln) | $\alpha = 0$ (discontination) | |
| | $\beta = \frac{1}{8}$ | $\beta = \frac{1}{2}$ | |
| ($\delta = 15$) | $\gamma = \frac{7}{4}$ | $\gamma = 1$ | $\delta = 3$. 完全不一样. |
| | $\nu = 1$ | no: $\nu$ | |
| | $\eta = \frac{1}{4}$ | $\eta$ | |

## §7.4.4 1+1维量子 Ising model. (17)

1+1维（时间+空间）量子 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 $[\sigma_n^x, \sigma_n^z] \neq 0$，∴ 叫量子. 由于 $\vec h \cdot \vec\sigma = h\sigma^x$，在 x 方向，与 z 垂直，又叫横场.

为证明 1+1维的 Ising model 与 2维经典 Ising model 等价. 让我们先证明 0+1维单 spin 模型与 1维经典 Ising 模型等价.

$Z_{1D} \leftrightarrow \mathrm{Tr}\, e^{-H_Q/kT}$,

↓ $\quad H_Q = -h_x \sigma_x$,

M site lattice $\quad \cancel{h_x = e^{-2K}}$, $(K_1 \gg 1)$,

$\cancel{\beta/\Delta\tau = M}$. $h_x \beta / M = e^{-2K_1}$

前面我们已经知道. 与 ... 对应的 1维 Ising model

$Z_1 = \cancel{\mathrm{Tr}\, V^M}$

$\cancel{= \mathrm{Tr}\,(e^K(1 + e^{-2K}\sigma^x}$

(18)

$V = V_1 = e^{K_1}(1 + e^{-2K_1}\sigma^x)$

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

$V^M = \left(\frac{M}{\beta h_x}\right)^{M/2}\left(1 + \frac{h_x\beta}{M}\sigma^x\right)^M$

$= \left(\frac{M}{\beta h_x}\right)^{M/2}(1 - \Delta\tau H_Q)^{\beta/\Delta\tau}, \quad \left(\Delta\tau = \frac{\beta}{M}\right)$

$= \left(\frac{M}{\beta h_x}\right)^{M/2}\left[(1 - \Delta\tau H_Q)^{\frac{1}{\Delta\tau}}\right]^\beta \xrightarrow{\Delta\tau \to 0} \left(\frac{M}{\beta h_x}\right)^{M/2} e^{-\beta H_Q}$.

∴ $M \to \infty$, $Z_{1D} \overset{= \mathrm{Tr}\, V^M}{\sim} \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H_Q}$, up to a const.

~~现在，把 ... 方向 ...~~

$\cancel{= \mathrm{Tr}\, e^{-\beta(}}$

~~现在，二维 Ising model~~

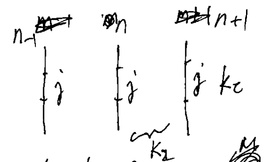
$\cancel{\mathrm{Tr}\, V^N}$ $\quad \cancel{Z = \mathrm{Tr}\, V^N}$

$\cancel{V = V_1 V_2 =}$

$\cancel{V = e^{K_\tau}(1 + e^{2K_\tau}\sigma^x)}$. $e^K$

$\cancel{e^{\sum_{m,n} \sigma_{m,n}^z \sigma_{m+1,n}^z} = e^{\sum_m \sigma_m^z \sigma_{m+1}^z}}$

二维 Ising model



若 n 条 chain, 每条一维 Ising coupling

$\rightarrow$ ~~$V(j) = \sqrt{\frac{M}{\beta h_x}}\left(1+\frac{h_x\beta}{M}\sigma^x\right)$~~

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

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

链间耦合:

$$e^{K_x\sum_{m_\tau,n}\sigma^z_{m_\tau n}\sigma^z_{m_\tau n+1}} = \prod_{m_\tau} e^{K_x\sum_n \sigma^z_{m_\tau n}\sigma^z_{m_\tau n+1}} \simeq e^{\frac{K_x}{\Delta\tau}\beta\sum_n \sigma^z_n\sigma^z_{n+1}}$$

$$\equiv e^{\beta K\sum_n \sigma_n^z\sigma_{n+1}^z}$$

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

$$Z_{2D} \Rightarrow Z = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta\left(-K\sum_n \sigma_n^z\sigma_{n+1}^z - \underset{h_x}{\underset{\parallel}{h}}\sum_n \sigma_n^x\right)}$$

$$h\Delta\tau = e^{-2K_\tau}, \quad K\Delta\tau = K_x$$

critical point. $\sinh 2K_x \sinh 2K_\tau = 1$, $K_\tau \gg 1$

$\Rightarrow \frac{2K\Delta\tau}{2h\Delta\tau} = 1 \Rightarrow K = h$. Quantum critical point.

$K>h$, Ferromagnetic order

$K<h$, Quantum disorder.

事实上, 定义 $\mu_j^z = \prod_{j'<j}\sigma_{j'}^x$, $\mu_j^x = \sigma_j^z\sigma_{j+1}^z$,

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

$$\tilde{H} = -h\sum_j\left(\mu_j^z\mu_{j+1}^z - K\mu_j^x\right).$$

当 $h=K$ 时, self-dual. ①

目但, $\mu^z$ order $\Leftrightarrow$ $\sigma^z$ disorder.

$\mu^z$ 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, 虽然可以得到一些定性的结果, 但定量上计算的各种临界指数与实验相差甚远, 精确解当然是最可靠的, 但精确可解模型很少, 且往往不能反映真实物理系统. Kadanoff 首先指出了利用关联长度在临界点发散, 系统的微观特征尺度已不重要, 可以通过标度变换来把体系不断变简单, 但临界行为不变, 从而去计算临界指数. Kadanoff 并没有建立一个完整的理论, 尤其是作标度变换后, 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, 建立重整化群理论并应用到 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, 数值 RG, 泛函 RG, DMRG, ... 其基本思想都是 (1) 作"粗粒化"尺度变换 (RG 实际上是个半群, 粗粒化后, 一些信息"平均"掉了, 不可能再回去了. ∴ RG 是 陵道义的 "Group", 是个半群), 找出 RG 变换. ~~(2) 找不动点及线性化重整化群变换, 计算临界指数~~. (2) 确定不动点, 找出临界点有关的不动点及相应参数. (3) 由线性化 RG 变换确定临界指数.

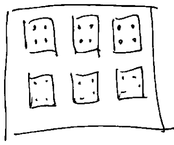
~~在这过程中, 一些很重要的物理量可以计算出来~~.

在一些 RG 中, 主要目的有时不在确定 critical exponents. 例如, DMRG, 主要目的是确定系统的 Groundstates 及低能激发. 以及确定一个体系的低能性质.

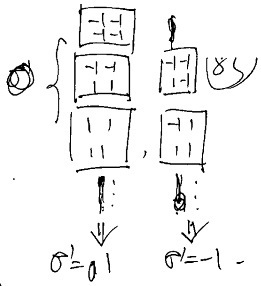
### §7.5.1 Real space RG

最直观的 RG 是 RSRG. 例如, ~~(Decimation~~ Kadanoff 的 blocks of spins. 对一个 spin model. 把 $l^d$ ($d$ 是空间 dimension, $l$ 是 integer) 个 spin 合在一起看作一个 spin. 但 "合成的" spin 与原来的 spin 性质相同. 例如, $\sigma \to \sigma'$ 都是 $\pm 1$. 原来 $N$ 个 sites, $\Rightarrow N' = l^{-d}N$ sites.

$\vec r' = l^{-1}\vec r$



$l=2,\ d=2$.




又例 decimation (抽取法)

$$Z=\sum_{\{\sigma_i\}}\exp\{-\beta H_N[\sigma_i]\}.$$

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是~~附近~~相等，即

(s) → singular 即临界点附近

$$N' f^{(s)}(t',h') = N f^{(s)}(t,h) \quad \left(t=\frac{T-T_c}{T_c}\right).$$

$h\leftarrow$ 外场.

$N' = N l^{-d}$

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

t 和 t' 都是小的，∴ 线性部分.
h 和 h'

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

$y_t$ 和 $y_h$ 待定.

根据 scaling 假定，f 应：
不变量，∴ f 应该是

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

同时，为了消除 $l^{-d}$，∴ $\tilde f$ ~~f^{(s)} 应有如下形式~~

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

$\Rightarrow$ ~~$f^{(s)}(t,h) = |t|^{d/y_t}\tilde f(h/|t|^\Delta)$~~.

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

如果这些都可以微分，则在临界点附近

$$C_h = \frac{\partial^2 f^{(s)}}{\partial t^2}\sim |t|^{-(2-d/y_t)} \Rightarrow \alpha = 2-\frac{d}{y_t}$$

$$M = \frac{\partial f^{(s)}}{\partial h} = |t|^{d/y_t}|t|^{-\Delta}\frac{d}{d(h/|t|^\Delta)}\tilde f(h/|t|^\Delta)$$

$$\sim |t|^{d/y_t-\Delta} \Rightarrow \beta = \frac{(d-y_h)}{y_t} = 2-\alpha-\Delta$$

$$\frac{\partial M}{\partial h} = \frac{\partial^2 f^{(s)}}{\partial h^2} = |t|^{d/y_t}|t|^{-2\Delta}\frac{d^2}{d(h/|t|^\Delta)^2}\tilde f(h/|t|^\Delta)$$

$\boxed{\alpha+2\beta+\gamma=2}$

$$\gamma = \frac{2y_h-d}{y_t} = -(2-\alpha-2\Delta).$$

(84) 系统 (85) 见 (85)

$$\delta = \Delta/\beta = y_h/(d-y_h). \quad \boxed{\gamma=\beta(\delta-1)} \Rightarrow (90)$$

correlation length, rescaling

$$\xi' = l^{-1}\xi$$

而我们又希望 $\xi\sim|t|^{-\nu}$, $\xi'\sim|t'|^{-\nu}$.

$$l^{-1} = \left(\frac{\xi'}{\xi}\right) = \left(\frac{t'}{t}\right)^{-\nu} = l^{-\nu y_t}, \quad \nu y_t = 1,\ \nu=\frac{1}{y_t}.$$

$$\therefore \boxed{d\nu = d/y_t = 2-\alpha}$$

$(\vec r = \vec r_i - \vec r_c)$

又 $g(r') = \langle\sigma'(\vec r_i')\sigma'(\vec 0)\rangle \sim r'^{-(d+2-\eta)}$

$$g(r) = \langle\sigma(\vec r_i)\sigma(\vec 0)\rangle \sim r^{-(d+2-\eta)}$$
$$= l^{d+2-\eta}\, r'^{-(d+2-\eta)}.$$

$$\therefore \sigma'(\vec r') = l^{(d+2-\eta)/2}\sigma(\vec r)$$

由 scaling relation: $\boxed{\gamma=(2-\eta)\nu}$ ✓

$$\eta = d+2-2y_h.$$

hyper scaling relation !!!!

$$\sigma'(\vec r') = l^{y_h}\sigma(\vec r)$$

即 σ' 与 h 一样 rescaling.
⟨σ⟩ 与外场一样. ✓

§7.5.2 举例：1维 Ising model

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{...}

$$=\prod_{i=1}^{N}\exp\left[K_0+K\sigma_i\sigma_{i+1}+\frac12 B(\sigma_i+\sigma_{i+1})\right]$$

$$=\prod_{j=1}^{N/2}\exp\left\{2K_0+K(\sigma_{2j-1}\sigma_{2j}+\sigma_{2j}\sigma_{2j+1})+\frac12 B(\sigma_{2j-1}+2\sigma_{2j}+\sigma_{2j+1})\right\}.$$

对 $\sigma_{2j}=\pm1$ 求和

$$=\prod_{j=1}^{N/2}\Big[\exp\left\{2K_0+K_0(\sigma_{2j-1}+\sigma_{2j+1})+\frac12 B(\sigma_{2j-1}+\sigma_{2j+1}+2)\right\}$$
$$+\exp\left\{2K_0-K_0(\sigma_{2j-1}+\sigma_{2j+1})+\frac12 B(\sigma_{2j-1}+\sigma_{2j+1}-2)\right\}.$$

$$=\prod_{j=1}^{N/2}\exp\left[2K_0+\frac12 B(\sigma_{2j-1}+\sigma_{2j+1})\right]\cdot 2\cosh\left(K_0(\sigma_{2j-1}+\sigma_{2j+1})+B\right).$$

∴ $Z_N(K,B) = e^{N'K_0'} Z_{N'}(K',B')$.

写成 ln 形式.

$$K' = \frac{1}{4}\ln[\cosh(2K+B)\cosh(2K-B)] - \frac{1}{2}\ln\cosh B.$$

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

~~Fixed points~~: RG eqs:

$R(K) = K'$, $R(B) = B'$.

Fixed points:

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

当 $K=0$, 对任何 $B$, fixed point 成立. 这是零相对的 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

$$K_0' = \frac{1}{2}\ln\cosh 2K \simeq \frac{1}{2}\ln(e^{2K}/2) = K - \frac{1}{2}\ln 2.$$

$$B' \simeq B + \frac{1}{2}\ln e^{2B} = 2B.$$ (由于 $K^*=\infty$, 在其附近 ... 无限)

这时, 我们定义 $t = \exp(-pK)$, ($p>0$), 以使其有限

$\Rightarrow t^* = 0$.

$\sigma_{2j+1}$, 1, 3, … $\to \sigma_j'$: 1, 2, 3 …

$$Z = \sum_{\{\sigma_j'\}} \prod_{j=1}^{N/2} \exp(2K_0)\, 2\cosh\left(K(\sigma_j'+\sigma_{j+1}')+B\right) \exp\left[\frac{1}{2}B(\sigma_j'+\sigma_{j+1}')\right].$$

如果要求 Z 仍是描述 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: $\sigma_j'=\sigma_{j+1}'=1$, $\sigma_j'=\sigma_{j+1}'=-1$, $\sigma_j'=-\sigma_{j+1}'=\pm1$

时, 都相等.

$$\exp(K_0'+K'+B') = \exp(2K_0+B)\,2\cosh(2K+B).$$

$$\exp(K_0'+K'-B') = \exp(2K_0-B)\,2\cosh(2K-B)$$

$$\exp(K_0'-B') = \exp(2K_0)\,2\cosh B.$$

定义 $\exp(K_0') = x$, $\exp K' = y$, $\exp B' = z$

$$xyz = 2\exp(2K_0+B)\cosh(2K+B)$$

$$xy/z = 2\exp(2K_0-B)\cosh(2K-B)$$

$$x/z = 2\exp 2K_0 \cosh B.$$ 求以解得.

$$e^{K_0'} = x = 2e^{2K_0}[\cosh(2K+B)\cosh(2K-B)\cosh^2 B]^{1/4}$$

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

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

即 $t' = 2^{p/2} t$.

∴ $\ell = 2$, $y_t = p/2$. $\quad B' = 2B \Rightarrow y_h = 1$.

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

与 Pathria 书上的 exact 结果一致 (§13.2)

一维 Ising model 是一个非常特别的情况. 一般的 RG 性质可由固定点附近的线性化 RG 方程得出: 对于一个有 n 个 coupling constants 的系统. 假设 decimation: $N' = \ell^{-d}N$, $\xi' = \ell^{-1}\xi$ ($\ell > 1$)

重整化群变换是

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

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

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

~~Singular free eng~~ singular part of free energy / per site

$$\cancel{f_s^{(n)} = \ell^{nd} f_s^{(0)}}$$

$$f_s^{(n)} = \ell^{nd} f_s^{(0)}$$ s — singular

$$R_\ell(K^*) = K^*$$

平庸不动点 (高温~低温) $\xi\to\infty$ 临界不动点 $\xi\to 0$.

fixed point $\Rightarrow \xi(K^*) = \ell^{-1}\xi(K^*)$.

$\Rightarrow \xi(K^*) = 0$, or $\infty$. 对相变, $\xi(K^*) = \infty$.

现在我们看不动点的性质. 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 $\delta K'$ 都是小量, 则

$$\delta K' = \frac{dR_\ell}{dK'}\bigg|_{K=K^*}\delta K \equiv A_\ell^*\,\delta K.$$

$A_\ell^*$ 是由 $R_\ell$ 线性化得到的一个矩阵, 设

$\lambda_i$ 是本征值, $\phi_i$ 是本征矢. 是一个完备集, 则

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

$$\delta K' = \sum_i u_i A_\ell^* \phi_i = \sum_i u_i \lambda_i \phi_i = \sum_i u_i' \phi_i.$$

∴ 在一系列的变换中,

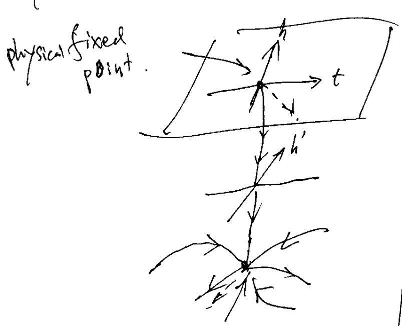
$$u_i^{(n)} = \lambda_i^n u_i^{(0)},$$

(1) 若 $\lambda_i>1$, $u_i$ 个 as n, 变得越来越重要, $u_i$ 叫做 "relevant variable". 使K'走越来越大, 把系统带离 $K^*$. 这样为不稳定 fixed point. (96)

(2). 若 $\lambda_i<1$, $u_i$ 是 irrelevant variable. 使K'越来越小, 系统回到 $K^*$, 稳定不动点.

(3). $\lambda_i=1$, ~~mag mag magi~~ marginal variable.

可能 logarithmic. ⇒ 这是RG 相比于 simple power law 的一个优点.




* Real space RG 同时 $d>2$ 有困难. $\epsilon=4-d$ 展开. 在量子场论中很有用.
* Large n 展开: $O_i \to O_{in}$, $n\to\infty$.

§7.6 数值重整化群和DMRG简介 (97)

§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.

重整化这个概念最初起源于量子场论, 基本粒子物理的微扰论中的动量空间积分有"紫外发散"($p\to\infty$). 这些发散都相应的需要分离出来, 这就是场论的"正规化". 通过引入截断将其去掉, 即"重整化". 重整化在量子电动力学中取得了非凡的成功. 在此以后, 一般认为一个可以描述物理世界的好的场论都是可重整化的. 基本粒子的标准模型 "SU(3)×SU(2)×U(1)" 规范理论就是一个可重整的理论. 而现在四种基本相互作用中, 没有自洽地对引力量子化的理论: 广义相对论是不可重整的. 但和场论有什么关系, 直到Wilson RG 理论之后才认识清楚.

对于凝聚态中的所谓重整化是基于"……"

动量空间的"scaling"不变性. 即是能量尺度为 $0$ 的不动点. ($p\to\infty$, 紫外不变去) (98)

凝聚态理论也可以用动量空间重整化, 但不动点仍在"红外", 即 $p\to 0$. ~~$p\to\infty$, $\Lambda>1$.~~

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 $|k|\leq\Lambda$ 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 $\Lambda\to\Lambda/b$, $b>1$, 就像实空间中的 rescaling $N'=\ell^{-d}N$ ($\ell>1$). 动量空间的重整化群通常较为连续化. 把物理模型映射到一个 effective 的场论. 用路径积分的方法来做. 通常称为场论重整化群方法. 经常被用于研究低维强关联体系, 例如玻色/费米…. 这也是数值重整化的一种.

与 Real space 一样, 也可以计算 critical expts. 也可定义 relevant, irr. 和 marginal.

§7.6.2 Wilson's NRG (99)

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他的贡献不大的物理状态"积掉","求和掉". 就凝聚态物理而言, 我们关心的物理性质就是基态和 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 eigenvalues $E_i$ 和 eigenstates $\psi_i$. ($i=1,\dots,m$)

~~3. 把 $H_L$ 作 transformation: $O_L^\dagger H_L O_L$, $O_L$ 是~~

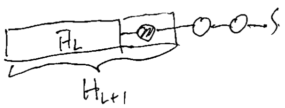
3. 定义 $O_L=(\psi_1,\dots,\psi_m)$,

$$\bar H_L = O_L^\dagger H_L O_L = \begin{pmatrix}\psi_1^\dagger\\ \vdots\\ \psi_m^\dagger\end{pmatrix}(E_1\psi_1,\dots,E_m\psi_m) = \begin{pmatrix}E_1&&\\&\ddots&\\&&E_m\end{pmatrix}$$

$$\bar A_L = O_L^\dagger A_L O_L = \begin{pmatrix}\psi_1^\dagger A_L\psi_1 & \cdots & \psi_1^\dagger A_L\psi_m\\ \vdots && \vdots\\ \psi_m^\dagger A_L \psi_1&\cdots&\psi_m^\dagger A_L\psi_m\end{pmatrix} = (\bar A_{ij})_{m\times m} \Rightarrow$$ m×m matrix

4. 加一个site，$\bar{H}_L \to H_{L+1}$. 这时需要重构L个sites与外加site的相互作用.

5. 用$H_{L+1}$代替$H_L$，重复2.



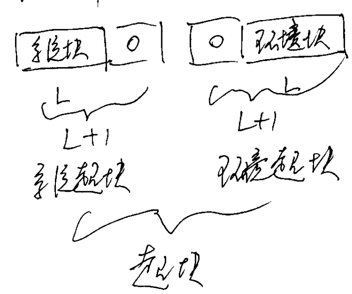

$H_{L+1}$的态空间维数从$sm \to sm$. s是加上去那个site的态空间维数. 与7.6.3 DMRG前的Wilson NRG的问题是$\psi_{ij}$，$j=1,\ldots,m$是L sites系统的本征函数，与外加的一个site的耦合完全断绝. 例如，用周期边条件或固定边条件. 加上去一个原系统的新系统在考虑边界与新系统完全不一样. 如何选择与系统中的那个态加一个site后耦合是很大的问题. White的想法是加一些sites进去，在扩大的系统中（superblocks）做对角化，再投影到没扩大的系统中. 这样，边条件在扩大的site上，对没扩大system blocks的系统影响不大。这种做法对有相互作用系统非常有效，原因是投影回~~这种~~没扩大的系统的态是唯一的. 但对有相互作用系统，从superblock的波函数投影回到system block可以是多值的：

$$|\psi_{sb}\rangle \to \begin{matrix}|\psi_1\rangle\\ |\psi_2\rangle\\ \vdots\end{matrix}$$

如何从中选出最合适的$|\psi\rangle$？这就是DMRG方法的核心问题.

~~§7.6.3 DMRG算法~~

我们在这里作一简单介绍。最基本的想法是无穷链算法. 考虑一个系统，为了更好地处理边界条件，引入与之一模一样的环境块. 对称情形，加二个新自旋，组成~~环境~~系统超块和环境超块. 加起来组成超块.




超块的边条件可以是开边界条件.

DMRG的算法过程如下. 首先设定一个保留态的数目m. 一般为基态.

一. 首先构造一个基态数目超过m的超块. 但小到足以用精确对角化处理之.

二. 精确对角化超块. 求出最低本征态（一般为基态），

三. 这些态用system超块$|i\rangle$和环境超块$|j\rangle$基矢的展开是$|\psi\rangle = \sum_{i,j} \psi_{ij}|i\rangle|j\rangle$. 投影到system超块的reduced密度矩阵是

$$\rho_{ii'} = \sum_{环境} |\psi\rangle\langle\psi|$$

$$= \sum_j \psi^*_{ij}\psi_{i'j}.$$

$$\mathrm{Tr}\,\rho = \sum_i \rho_{ii} = 1.$$

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$\alpha = 1,\ldots,s$；$s<m$. 则保留所有$|u^\alpha\rangle$. 如果$s>m$，则保留~~最大的m个~~态.

s个态中$w^\alpha$最大的m个态. 用$|u^\alpha\rangle$，$\alpha=1,\ldots,m$构造$O = (|u^1\rangle,\ldots,|u^m\rangle)$. 把$H_{sys} \to \bar{H}_{sys} = O^+ H_{sys} O$.

$H_{cir} \to \bar{H}_{cir} = O^+ \bar{H}_{cir} O$.（力学量也作类似变换）.

五. 以新的$\bar{H}$代替旧的H，并在system和circumstance块中加一个格点. 形成新的系统超块和环境超块. 作循环. 直到收敛为止.

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) $L=4$




$B_L, S_L \mid S_R \mid B_R$

左右加2个$|\uparrow\rangle,|\downarrow\rangle$表示.

$$H_{B_{L=1}} = H_{S_L} = H_{S_R} = H_{B_{R=1}} = 0$$

$$S^z_{B_{L=1}} = S^z_{S_L} = S^z_{S_R} = S^z_{B_{R=1}} = \begin{pmatrix}\frac{1}{2} & 0\\ 0 & -\frac{1}{2}\end{pmatrix}$$

$$S^+_{B_{L=1}} = S^+_{S_L} = S^+_{S_R} = S^+_{B_{R=1}} = \begin{pmatrix}0 & 1\\ 0 & 0\end{pmatrix}$$

$$S^-_{B_{L=1}} = S^-_{S_L} = S^-_{S_R} = S^-_{B_{R=1}} = \begin{pmatrix}0 & 0\\ 1 & 0\end{pmatrix}.$$

4个格点 $S^z_{tot}=0$ 的空间是6维的，基：

$$\begin{pmatrix} |\frac12,\frac12,-\frac12,-\frac12\rangle \\ |\frac12,-\frac12,\frac12,-\frac12\rangle \\ |\frac12,-\frac12,-\frac12,\frac12\rangle \\ |-\frac12,\frac12,\frac12,-\frac12\rangle \\ |-\frac12,\frac12,-\frac12,\frac12\rangle \\ |-\frac12,-\frac12,\frac12,\frac12\rangle \end{pmatrix}.$$

$H=\vec{S}_{B_L}\cdot\vec{S}_{S_L}+\vec{S}_{S_L}\cdot\vec{S}_{S_R}+\vec{S}_{S_R}\cdot\vec{S}_{B_R}.$

在这6个子空间下：

$$H=\begin{pmatrix} -\frac14 & \frac12 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac12 & -\frac34 & \frac12 & \frac12 & 0 & 0 \\ 0 & \frac12 & -\frac14 & 0 & \frac12 & 0 \\ 0 & \frac12 & 0 & -\frac14 & \frac12 & 0 \\ 0 & 0 & \frac12 & \frac12 & -\frac34 & \frac12 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac12 & \frac12 \end{pmatrix}$$

求出 $\psi=(0.149429,-0.557678,0.408248,0.408248,-0.557678,0.149429)^{+}$

$=\psi_i=(\psi_i)^+$

$|\psi\rangle=\cancel{\ldots}\rangle+\ldots$

$=\psi_{\frac12\frac12-\frac12-\frac12}|\frac12,\frac12,-\frac12,-\frac12\rangle+\cdots$

$$\rho(i_1,i_2,i_1',i_2')=\sum_{j_1j_2}\psi^*_{i_1i_2j_1j_2}\psi_{j_1j_2i_1'i_2'}$$

$\{i_1,i_2\}$ 和 $=\{(\frac12,\frac12),(\frac12,-\frac12),(-\frac12,\frac12),(-\frac12,-\frac12)\}$. 得 4x4 RDM

$$\rho=\begin{pmatrix} -0.022325 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -0.477671 & 0.455342 & 0 \\ 0 & 0.455342 & -0.477671 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -0.022329 \end{pmatrix}$$

对角化 $\rho$：$w=(0.022329,0.933013,0.022329,0.022329)$ (102)

$$\Rightarrow u^1=\begin{pmatrix}1\\0\\0\\0\end{pmatrix},\ u^2=\begin{pmatrix}0\\ \frac{\sqrt2}{2}\\ -\frac{\sqrt2}{2}\\0\end{pmatrix},\ u^3=\begin{pmatrix}0\\ \frac{\sqrt2}{2}\\ \frac{\sqrt2}{2}\\0\end{pmatrix},\ u^4=\begin{pmatrix}0\\0\\0\\1\end{pmatrix}.$$

$S=4<5$ 全部保留.

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

~~把 system 超块作为新的子块，与 $B_{L=2}$ 之间差个正交~~ ~~变换~~：$|B_L\rangle$ 取新的子块 $B_{L=2}$，与原来的 system 超块差一个正交变换：$|B_{L=2}\rangle=O\,(|B_{L=1}\rangle\otimes|S_L\rangle)$.

特 与新加点 相连.

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

$$S^z_{B_{L=2}}=O\,(I\otimes S^z_{S_L})\,O^+,\quad S^+_{B_{L=2}}=O\,(I_{2\times2}\otimes S^+_{S_L})\,O^+.$$

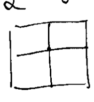
这就得到下步的全部信息：加二个新点和新的环境块，形成新的 $S_{L=2}$ 和 $S_{R=2}$，总链长变成了6，即新子块 $B_{L=2}$ 为 dim=4，System superblock dim=4x2=8，整个超块在 $S^z_{tot}=0$ 下为 dim=20，写出 20x20 的 H，对角化，取最低能态，求出 $\psi$，得到 $S_{L=2}$ 中的 8x8 密度矩阵，8>5，∴ 取其中最大的5个 $w^\alpha$，得5个 8 vectors，$(u^1,\cdots,u^5)=O$ 是一个 5x8 矩阵，再由 $|B_{L=3}\rangle=O\,(|B_{L=2}\rangle\otimes|S_L\rangle)$，求出 $H_{B_{L=3}}$，$S^z_{B_{L=3}}$，$S^+_{B_{L=3}}=O\,(I\otimes S^+_{S_L})\,O^+$

## §7.7. K-T 相变简介

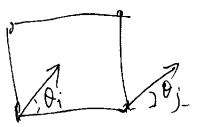
(103)

2016年的诺贝尔奖授予了三位研究拓扑物态的先驱。K-T 相变是通常的相变，即有序参量变化，但又不同于对称性破缺引起的相变，而是由涡旋和拓扑缺陷激发引起的相变。这与我们现在所讨论的拓扑物态、拓扑相变不是一回事。真正的拓扑相变是 Thouless 在描述的另一类：IQHE 中的拓扑因子数变化。Haldane 相也是一个真正的拓扑相，称为拓扑保护相。在本课程中，由于拓扑相变与统计物理的关系不明确，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。设一个二维方格子，每一个格点上有一个 spin，也只有 X, Y 分量：$\vec{S}=(S_x,S_y)$.



$$H=-J\sum_{\langle ij\rangle}\vec{S}_i\cdot\vec{S}_j$$



$$=-JS^2\sum_{\langle ij\rangle}\cos(\theta_i-\theta_j)=-J\sum_{\langle ij\rangle}\cos(\theta_i-\theta_j)$$

根据 Wagan-Mermine 定理，不存在有限温度相变，但我们作这个模型的近似和低温近似

发现高温性质很不一样，应该属于不同的相。~~根据~~ ~~~~ 高温展开：

$Z=\mathrm{Tr}\,e^{-\beta H}=\cancel{\int_0^{2\pi}\prod_i\frac{d\theta_i}{2\pi}\ldots e}$

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

$$\underset{(\beta J\ll1)}{=}\int_0^{2\pi}\prod_i\frac{d\theta_i}{2\pi}\prod_{\langle ij\rangle}\left(1+\beta J\cos(\theta_i-\theta_j)+O(\beta J)^2\right)$$

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（$-J\vec{S}_i\cdot\vec{S}_j$，$\vec{S}_i\parallel\vec{S}_j$）∴ $\cos(\theta_i-\theta_j)=1-\frac12(\theta_i-\theta_j)^2+\cdots$

①

$\therefore$ ~~$H = E_0 - \frac{J}{2}$~~

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

在连续极限

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

$\beta E_0 = 2\beta J L^2/a^2$，$L$ 是 square lattice 的线性，$a$ 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 ~~exp~~ 之前的 exponential decay 不同，这是一个代数 decay，称为代数长程序。

$\therefore$ 存在一个相变点。

这个相变有何连对称性自发破缺的过程，是如何产生的呢？首先，我们注意到一点，H 看起来像一个普通的无耦合标量场。但有个重要差别，即 $\theta + 2\pi$ ~~是同一个~~ $\theta$，是一个周期性的。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。

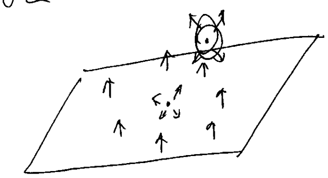
$\frac{\delta H}{\delta\theta} = 0 \Rightarrow \nabla^2\theta = 0$,

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

$\theta = \arctan\left(\frac{y}{x}\right)$.

$\oint \nabla\theta\cdot d\vec{l} = 2\pi$. ③ 一般地 $\oint \nabla\theta\cdot d\vec{l} = \oint d\theta = 2\pi n$.

$\theta$ 是一个 vortex：



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

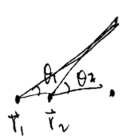
$\therefore$ 单个 vortex 的能量 $\frac{J}{2}\int d\vec{r}\,(\nabla\theta)^2 - E_0$

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

这是 log. 发散的。

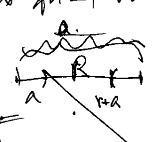
$\therefore$ 在 zero-temperature，这种 vortex 绝不能单独存在。但可以有一对 ~~...~~ 相反 charge 相反的 vortices 使能量有限：~~由于θ相反的~~ ~~转旋方向，在远处，~~

~~$\therefore$ 在 $x - x_1 \approx x$，$\vec{r} - \vec{r}_1 = (\vec{r} - \vec{r}_2)$.~~



在无穷远处，$\theta_1 - \theta_2 \approx 0$.

$\therefore$ +1 - vortex 和 -1 - vortex 相互抵消。



看对能量的贡献

~~$\int_{r_1}^{r_2} r\,dr\,d\theta\,(\nabla\theta)^2 = 2J\pi$~~

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

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

R 是两个 vortices 之间的距离。

是有限的。

(11)

$E_{2\,\text{vortex}} = \int d\vec{r}\,(\nabla\theta_1)^2 + \int d\vec{r}\,(\nabla\theta_2)^2$

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

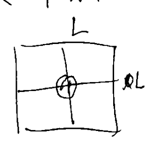
$+ \int_a^R r\,dr\,d\theta\,(\nabla\theta_2)^2 = 2E_{\text{core}} + 2J\pi\ln\frac{R}{a}$.

~~该极~~ 有限的。这相当于一个吸引势

这很像二维库仑气体，$\therefore$ XY model dual 为 2 维带电库仑气体。charge $\Leftrightarrow$ 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 $a^2$ 的级别。在 $L^2$ 的面积中，可以有 $\left(\frac{L}{a}\right)^2$ 种个可能的 vortex 位置。

$\therefore$ 在有限温度，一个 vortex 的自由能是 $\left(S = \ln\left(\frac{L}{a}\right)^2\right)$

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

$= \left(J\pi - \frac{2}{\beta}\right)\ln\frac{L}{a}$.

$\therefore$ 当 $J\pi - \frac{2}{\beta} < 0$ 时，单个 vortex 可以从 vortex 对中挣脱出来，发生相变。$T_c = J\pi/2k_B$.

~~紧抹 习题~~

KT相变的特点：

① 从低温端→临界点，超流密度，即序参量有跳变。

② KT相变的 $F(T) = \begin{cases} \frac{1}{T}e^{-2B(T-T_{KT})^{-1/2}}, & T\ge T_{KT} \\ 0 & T\le T_{KT}\end{cases}$

⇒ 比热及各阶级商都连续。

② ⇒ 无穷阶相变。 ① ⇒ 一级相变。

KT相变的实验证实：

D.J. Bishop and J.D. Reppy. PRL 40, 1727 (1978)

超流液氦膜 $\rho_s(T_{KT})$ 的跳变。

# 第八章 非平衡统计物理

## §8.1 引言

非平衡统计物理，在我们的课程中，只讲接近偏离平衡不远的近平衡态。在这里耗散和涨落是一对主要矛盾。耗散包含弛豫和输运二种现象。

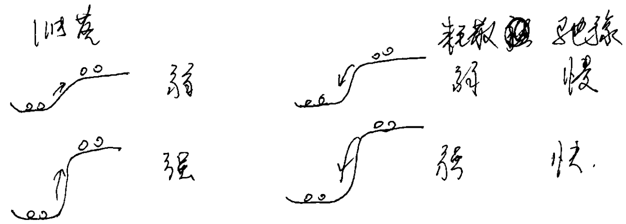
* 弛豫过程：当平衡态受到小的扰动，则会偏离平衡，一旦扰动取消，系统经过一定时间（弛豫时间）后会回到平衡。从扰动中获取的能量或物质会被耗散掉。
* 输运过程：通过控制外界条件，例如温差、浓度差、电位差（称为广义力或potential），使系统维持在近平衡态，则系统内会产生持续不断的，与外力对应的"流"（热流、粒子流、电流）。这反映能量、质量和电荷的转移，称为输运过程。这类过程伴随能量或物质，所以也是耗散过程。
* 涨落过程：涨落是系统从平衡态向非平衡态的过程。可分为二类：(i) 由物质本身（或物理状态）不连续性引起，宏观物理量围绕其平衡态（或基态）平均值的涨落。(ii) 随机外力作用于宏观小物体导致

导致的"小物体""位置"的涨落。例如布朗运动，电路中的热噪声，等等。

涨落与耗散是一对矛盾统一体，相辅相成的矛盾对立面。

(一) 二种弛豫过程：(i) 平衡态下涨落引起的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随耗能，转化成热能，则存在一个与热涨落有关的逆过程。例如

* 阻尼耗散动能 ↔ 布朗运动（热把热能转化成动能）
* 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）
* 光吸收和热辐射：系统吸收光能变热 ↔ 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 $f(\vec r,\vec v,t)$ 受外力和分子之间碰撞而随时间的变化。用于研究耗散、弛豫和证明热力学第二定理（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力学中的哈密顿正则方程相似。（刘维尔方程）因而，应用更容易推广用于量子问题。由刘维尔方程出发，加上因果律设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。刘维尔方程是确定性的演化方程，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，只有刘维尔方程的描述是趋于平衡…

这就设定了一个特定的时间方向，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途径的方法是用线性响应理论，耗散的存在与相应的物理量的推迟Green's function的奇点在~~上~~下半平面决定的。

* 研究涨落问题则与系统的具体动力学细节无关。从数学上看，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在t时刻的分布概率只与最近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）

* 如果在涨落问题中直接研究随机运动的轨道，则可研究含随机力的方程：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。我们在这里重点讲主要内容：

(1) Boltzmann eqs.；H定理，输运系数的估计

(2) 线性响应理论，输运和扩散系数

(3) 涨落理论：布朗运动，Master方程，Langevin eq.；涨落－耗散定理

参考书：林宗涵；苏汝铿；欧阳容百；霍裕平和郑久仁。

## §8.2 Boltzmann 积分微分方程

非平衡统计要确定非平衡态的分布函数。在平衡态，分布函数 $f_0 = f_0(v) = f_0(E)$ 与坐标 $\vec r$ 和时间 $t$ 无关。例如，玻色统计（量子统计）

$$f_0 = \frac{1}{e^{\beta E} - 1}$$

但在非平衡态，$f = f(\vec r, \vec v, t)$。

Boltzmann方程就是研究经典~~稀薄气体~~短程~~力的~~相互作用的稀薄气体的 $f$。

(i) 经典：$\lambda_T \ll \delta r$，$\lambda_T = \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}}$ 是一热波长，则相对论量子效应可忽略。$\delta r$ 粒子间的平均距离。

这对标准状态下的气体（0°C，1 atm）下的气体都成立。例如氢气 $n \approx 2.7\times10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$，

$$\delta r \sim n^{-1/3} \sim 3.3\times10^{-7}\,\mathrm{cm}$$

$$m \approx 6.7\times10^{-23}\,\mathrm{g}$$

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \sim 0.17\times10^{-8}\,\mathrm{cm}$$

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

除了低温下氦气之外，一般的气体（密度不高）都是经典的。

(ii) 稀薄和短程力：$\delta r \gg d$（相互作用力程），这样，气体分子大部分时间内自由运动，发生碰撞的时间短，范围小。这样，可以把气体分子"运动"和"碰撞"分开考虑。（即"运动"时无"碰撞"，"碰撞"时无"运动"）仍以氢气为例，$\delta r \sim 3.3\times10^{-7}\,\mathrm{cm}$；而相互作用是范德瓦耳斯力，$d \sim 10^{-8}\,\mathrm{cm}$。用分子的平均自由程估计，

$$\lambda \sim \frac{1}{n\pi d^2} \sim 0.12\times10^{-3}\,\mathrm{cm},\quad \lambda/d \sim 10^4.$$

(iii) 稀薄和短程力也使得三体碰撞可以忽略。

为了导出Boltzmann方程，还需作进一步简化：

(i). 忽略分子结构，采用刚球模型代替范德瓦耳斯力。

(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：

$f(\vec r, \vec v, t)$ 是 $t$ 时刻在相空间点 $(\vec r, \vec v)$ 附近体积元内的平均分子数。

$t \to t+dt$，分子的变化为

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

若把"自由运动"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，外力作用下的漂移.

$c$ = collision.

§8.2.1 漂移项的计算

$$df=[f(\vec r+\dot{\vec r}dt,\vec v+d\vec v,t+dt)-f(\vec r_0,\vec v,t)]dt=0.$$ 在运动中分布函数不随时间改变.

$$\therefore\ \frac{df}{dt}=\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_d+\sum_i\left(\dot x_i\frac{\partial f}{\partial x_i}+\dot v_i\frac{\partial f}{\partial v_i}\right)=0$$

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

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

$\dot{\vec v}=\vec a=\vec F$（单位质量外力）

$$\therefore\ \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_d dt\,d^3r\,d^3v=-\left(\vec v\cdot\frac{\partial f}{\partial \vec r}+\vec F\cdot\frac{\partial f}{\partial \vec v}\right)dt\,d^3r\,d^3v$$

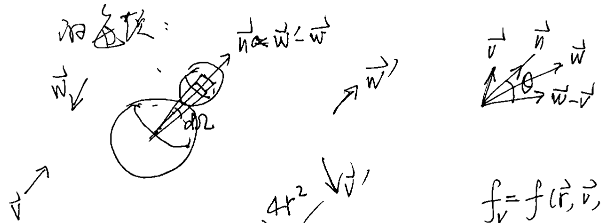
说是指 $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll.}$

玻尔兹曼方程的证明比较繁复，我会把证明过程的讲义发给大家（或见附书）. 120'

现在，我们解释

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll.}=\int(f_v'f_w'-f_vf_w)\,\Lambda\,d^3w\,d\Omega$$

的含义：




$$\Lambda=4r^2|\vec v-\vec w|\cos\theta$$

$f_v=f(\vec r,\vec v,t)$

$f_w=f(\vec r,\vec w,t)$

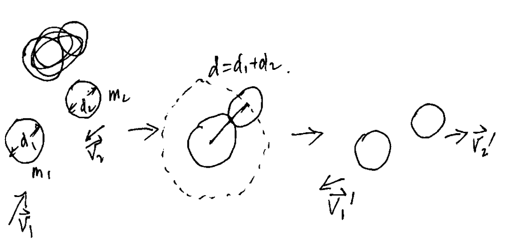
$f_v'=f(\vec r,\vec v',t)$，$f_w'=f(\vec r,\vec w',t)$

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

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

§8.2.2 碰撞项的计算.

碰撞是一件相当复杂的事.



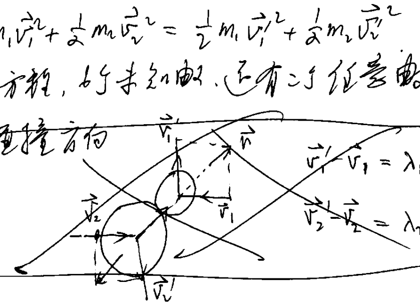

刚球：假设，动量守恒

$$m_1\vec v_1+m_2\vec v_2=m_1\vec v_1'+m_2\vec v_2'$$

$$\tfrac12 m_1\vec v_1^2+\tfrac12 m_2\vec v_2^2=\tfrac12 m_1\vec v_1'^2+\tfrac12 m_2\vec v_2'^2$$

四个方程，6个未知数. 还有二个任意参数. 把它

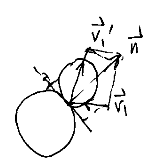
代表碰撞方向




$\vec v_1'-\vec v_1=\lambda_1\vec n$

$\vec v_2'-\vec v_2=\lambda_2\vec n$

121 准




$\vec v_1'-\vec v_1=\lambda_1\vec n$

$\vec v_2'-\vec v_2=\lambda_2\vec n$

$\vec n=(\theta,\varphi)$ 代表球心方向.

（∵ 在与之垂直的方向，$\vec v_{1\perp}=\vec v_{1\perp}'$，表示速度不变. "1"没有受力.）（~~找 $\vec n$：找某一方向 $\vec e$ 在这个方向~~

~~1，$\vec v_1\cdot\vec e=\vec v_1'\cdot\vec e$，则 $\vec n\perp\vec e$~~（即 $m_1$ 受到的冲量方向，与 $m_1\vec v_1'-m_1\vec v_1\propto\vec F$）.

~~1 一旦 n 确定~~ 对于一个给定的 $\vec n$，上面有6个方程.（6个方程，除去 $v_\perp=v_\perp'$，有2个方程）与能、动量守恒的4个方程合在一起，8个方程，有8个未知数 $(\vec v_1',\vec v_2',\lambda_1,\lambda_2)$，可解.

$$\vec v_1'=\vec v_1+\frac{2m_2}{m_1+m_2}[(\vec v_2-\vec v_1)\cdot\vec n]\vec n$$

$$\vec v_2'=\vec v_2-\frac{2m_1}{m_1+m_2}[(\vec v_2-\vec v_1)\cdot\vec n]\vec n$$

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，反演 $(\vec v_1',\vec v_2')\to(\vec v_1,\vec v_2)$ 这样的反碰撞，~~$\vec v_1'\cdot\vec r$~~

~~$\vec v_1=\vec v_1'+\frac{2m_2}{m_1+m_2}[(\vec v_2'-\vec v_1')\cdot\vec n]$~~

$\vec v_1'-\vec v_1=\lambda_1\vec n \Rightarrow \vec v_1-\vec v_1'=\lambda_1'\vec n'$，

$\lambda_1(-\vec n) \Rightarrow \lambda_1'=\lambda_1,\ \vec n'=-\vec n$

$$\therefore\ \vec v_1=\vec v_1'+\frac{2m_2}{m_1+m_2}[(\vec v_2'-\vec v_1')\cdot(-\vec n)](-\vec n)$$

$$\vec v_2=\vec v_2'-\frac{2m_1}{m_1+m_2}[(\vec v_2'-\vec v_1')\cdot(-\vec n)](-\vec n)$$

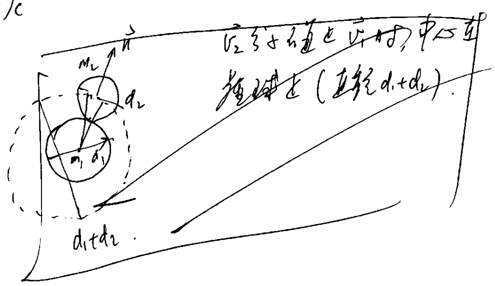
由于 $(\vec v_2'-\vec v_1')\cdot\vec n=-(\vec v_2-\vec v_1)\cdot\vec n=(\vec v_1-\vec v_2)\cdot\vec n$

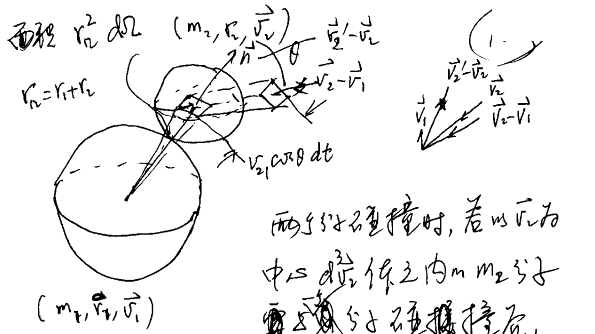
与正碰撞自洽.

现在来计算 $(\frac{\partial f_1}{\partial t})_c$. 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 $d^3r$ 中被碰进(出) $d^3v_1$ 的分子数，则纯变化为

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_c dt\,d^3r\,d^3v_1=\Delta f_1^{(+)}-\Delta f_1^{(-)}.$$




两分子碰撞时，若以 $\vec v_1$ 为中心 $d^3v_2$ 体元内的 $m_2$ 分子与 $m_1$ 分子碰撞后，碰撞方向落在以 $\vec n$ 为法向的立体角元 $d\Omega$ 内，则必须位于以 $r_{12}^2d\Omega$ 为底，以 $v_{12}\cos\theta\,dt$ 为高的柱体内，该柱体的体积为 $r_{12}^2d\Omega\,v_{12}\cos\theta\,dt$ 其中包含处于 $d^3v_2$ 内的分子数为

$$(f_2d^3v_2)\,r_{12}^2d\Omega\,v_{12}\cos\theta\,dt.$$

再乘以 $m_1$ 分子的数目

$$(f_1d^3r\,d^3v_1)(f_2d^3v_2)\,r_{12}^2d\Omega\,v_{12}\cos\theta\,dt$$

$\therefore$ $dt$ 时间内，处于 $d^3r\,d^3v_1$ 内的分子受到 $d^3v_2$ 内的分子并在碰撞方向处于 $d\Omega$ 内的碰撞数.（$\delta f_1^{(-)}$）

$$\delta f_1^{(-)}=f_1f_2\,d^3v_1d^3v_2\,\Lambda_{12}\,d\Omega\,dt\,d^3r$$

$$\Lambda_{12}=r_{12}^2v_{12}\cos\theta.$$

（$f_1$与$f_2$是相互独立的. 分子混沌性假设）

$\delta f_1^{(-)}$ 使 $d^3v_1$ 内的分子数减少：$(\vec v_1,\vec v_2)\to(\vec v_1',\vec v_2')$.

对立体角积分，再对 $d^3v_2$ 积分，即是碰出 $d^3v_1$ 的分子数.

$$\Delta f_1^{(-)}=\left[\iint f_1f_2\Lambda_{12}d\Omega\,d^3v_2\right]dt\,d^3r\,d^3v_1.$$

同样，$(\vec v_1',\vec v_2',-\vec n)\to(\vec v_1,\vec v_2)$ 得出

$$\Delta f_1^{(+)}=\left[\iint f_1'f_2'\Lambda_{12}'d\Omega'\,d^3v_2'\right]d^3v_1'\,dt\,d^3r$$

$\Lambda_{12}'$ 与 $\Lambda_{12}$，$d\Omega'$ 与 $d\Omega$ 是一样的. 只是积分变量要变而已.

$d^3v_1'd^3v_2'=|J|\,d^3v_1d^3v_2$. ~~$(\vec v_2-\vec v_1)$~~

$(\vec v_1,\vec v_2)\to(\vec v_1',\vec v_2')$ 是一个正交变换. $|J|=1$.

$$\therefore\ \left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_c dt\,d^3r\,d^3v_1=\Delta f_1^{(+)}-\Delta f_1^{(-)}$$

$$=\left[\iint(f_1'f_2'-f_1f_2)\,d^3v_2\,\Lambda_{12}\,d\Omega\right]dt\,d^3r\,d^3v_1.$$

$\therefore$ Boltzmann 方程是

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

$$\frac{\partial f}{\partial t}+\vec v\cdot\frac{\partial f}{\partial\vec r}+\vec f\cdot\frac{\partial f}{\partial\vec v}=\int(f_v'f_w'-f_vf_w)\Lambda\,d^3w\,d\Omega.$$

$$f_v^{(1)}=f(\vec r,\vec v^{(1)},t),\quad f_w^{(1)}=f(\vec r,\vec w^{(1)},t).$$

## §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:

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

例如，对于单原子分子气体，$n=\frac{N}{V}$ 是密度，平衡态的分布函数是 Maxwell 分布

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

$$\Rightarrow H=\int f\left(\ln n+\frac32\ln\frac{m}{2\pi k_BT}-\frac{mv^2}{2k_BT}\right)d^3v\,d^3r$$

$$\left(\int f\,d^3v=n,\quad \frac1n\int\frac{mv^2}{2}f\,d^3v=\frac32kT\right)$$

$$=N\left[\ln\frac NV+\frac32\ln\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)-\frac32\right]$$

而单原子分子理想气体熵:

$$S=Nk_B\left[\ln\frac VN+\frac32\ln T+\frac52+\frac32\ln\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)\right]$$

$$\Rightarrow S=-k_BH+C$$

除去常数外，$S\propto -H$，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。(而且等式只于平衡态成立.) 这就是热力学第二定律的统计物理"证明"。是 Boltzmann 对统计物理的重大贡献.

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

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

B. eq.

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

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

$$- \int(1+\ln f)(ff_1 - f'f_1')\,d^3v\,d^3v_1 \wedge d\Omega\, d^3r$$

第一项：$\frac{\partial}{\partial \vec r}\cdot(\vec v f\ln f) = \vec v\cdot(1+\ln f)\frac{\partial f}{\partial\vec r}$

而 $\int d^3r\, \nabla\cdot(\vec v f\ln f) = \oint \hat n\cdot(\vec v f \ln f)\,d\Sigma = 0$.

第二项：$\frac{\partial}{\partial\vec v}\cdot\vec F = 0$. (一般的外力)

∴ $\int\frac{\partial}{\partial\vec v}\cdot(\vec F f\ln f)\,d^3v = \oint d\Sigma_v\, \vec F f\ln f$

但 $\vec v$ 的边界在 $v\to\infty$，而 $f(v)|_{v\to\infty}=0$.

因为：$n=\int f\, d^3v$ = finite.

∴ dynamic 部分对 $\frac{dH}{dt}$ 的贡献为0

∴ $$\frac{dH}{dt} = -\int(1+\ln f_2)(f_2f_1 - f_2'f_1')\,d^3v_1\, d^3v_2 \wedge d\Omega\, d^3r$$

因 1↔2，都是积分变量，∴

$$\frac{dH}{dt} = -\int(1+\ln f_1)(f_1f_2 - f_1'f_2')\,d^3v_1\,d^3v_2\wedge d\Omega\, d^3r$$

相加/2：$$\frac{dH}{dt} = -\frac12\int(2+\ln f_1f_2)(f_1f_2-f_1'f_2')\,d(\cdots)$$

$v_i'\leftrightarrow v_i$，又 $d(\cdots)' = d(\cdots)$

⇒ $$\frac{dH}{dt} = -\frac12\int(2+\ln(f_1'f_2'))(f_1'f_2' - f_1f_2)\,d(\cdots)$$

相加/2：$$\frac{dH}{dt} = -\frac14\int\underbrace{[\ln(f_1f_2)-\ln(f_1'f_2')](f_1f_2-f_1'f_2')}_{\ge0}\,d(\cdots)$$

"=" 在 $f_1f_2=f_1'f_2'$ 时成立.

∴ $\frac{dH}{dt}\le0$ ⇒ $\frac{dS}{dt}\ge0$. 因 $\boxed{\text{平衡态的充要条件}}$

$f_1f_2=f_1'f_2'$ 称为细致平衡条件. ~~$\frac{dS}{dt}=0$~~

* 熵流和熵产生率 (略，细节)

## §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 方程可以推广到量子气体，即 $\lambda_T$ 之分. 这时，$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c$ 需要修改. (林 (10.4.10))

其次，不管是经典和量子情形，$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c$ 是 Boltzmann eq. 中最棘手的. 一般的办法是引入弛豫时间近似，即线性化近似

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

$f$ 为非平衡分布函数，$f^{(0)}$ 为(局域)平衡分布函数，$\tau$ 为趋于平衡的弛豫时间.

设 $f$ 与 $\vec r$ 无关，即 $f^{(0)}$ 是真正的平衡态. 让我们来看 $\tau$ 的意义：设外力为0，∴

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{f-f^{(0)}}{\tau}$$ ∵ $f$ 与 $\vec r$ 无关，∴

$$\frac{d(f-f^{(0)})}{f-f^{(0)}} = -\frac{dt}{\tau}$$

$$f(\vec v,t) - f^{(0)}(\vec v) = [f(\vec v,0)-f^{(0)}(\vec v)]e^{-t/\tau}$$

$\tau$ 是趋于平衡需要的时间.

输运问题中最重要的问题之一是电导率的计算. 用弛豫时间近似，可以研究金属自由电子气的输运过程. 对金属中的自由电子气，$f^{(0)}$ 满足 Fermi 分布

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

$\epsilon(\vec p) = \frac{p^2}{2m}$，$\mu$ 是化学势. 单位体积内处于动量间隔 $d^3p$ 内的平均电子数为

$$2\times\frac{d^3p}{h^3}f^{(0)}$$，2 来自 spin ↑,↓.

Boltzmann eq. reads

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

设电子在弱外电场中，$\vec F = -e\vec E$，且电流是均匀、稳恒的，$\frac{\partial f}{\partial t}=0$，$\nabla f=0$. ∴

$$e\vec E\cdot\frac{\partial f}{\partial\vec p} = \frac{f-f^{(0)}}{\tau}, \quad f = f^{(0)}+f^{(1)}+\cdots,$$

保留到一级：

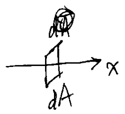
$$e\vec E\cdot\frac{\partial f^{(0)}}{\partial\vec p} = \frac{f^{(1)}}{\tau} \Rightarrow f^{(1)} = e\tau\vec E\cdot\frac{\partial f^{(0)}}{\partial\epsilon}$$

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

$f \simeq f^{(0)} + e\tau \vec{E}\cdot\vec{v}\,\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \epsilon}$

可以把上式看作 $f^{(0)}(\epsilon + e\tau\vec{E}\cdot\vec{v})$，即解为作了一个小的 shift.

现在，取 $\vec{E}$ 的方向为x轴，则在dt时间内通过垂直x方向的面元dA的电流是



$$J_e\,dt\,dA = e\int v_x\,dt\,dA\,f\,\frac{2d^3p}{h^3}$$

$$\Big(J_e = n e v_x = \underbrace{\frac{2d^3p}{h^3} f}_{n}\, e v_x\Big)$$

即 $J_e = e\int v_x \left(f^{(0)}+f^{(1)}\right) \frac{2d^3p}{h^3}$.

$v_x = p_x/m$, $f_0(-v_x) = f_0(v_x)$. ∴ 第一项为0.

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

$$\left(\begin{aligned}\int d^3p &= \int p^2 dp \cdot \int d\theta \sin\theta\, d\varphi \\ &= \int 2m\epsilon\, d\sqrt{2m}\sqrt{\epsilon}\cdot 4\pi \\ &= \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{2}\int \epsilon^{1/2} d\epsilon\end{aligned}\right)$$

$$= e^2E\tau\int v_x^2 \frac{\partial f^{(0)}}{\partial\epsilon} D(\epsilon)\,d\epsilon$$

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

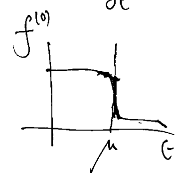
在引进 x,y,z 轴，$f^{(0)}(\epsilon,\tau)$ 不变，$v_x\to v_y\to v_z$.

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

$$= \frac{2e^2E}{3m}\int\tau(\epsilon)\,\epsilon^{3/2}\,\frac{\partial f^{(0)}}{\partial\epsilon}\,D(\epsilon)\,d\epsilon.$$

对 Fermi gas, $\frac{\partial f^{(0)}}{\partial\epsilon}$ 只在 Fermi 面附近不为0.

在 $T\to 0$, Fermi 面也是 $\theta(\epsilon-\mu)$. ∴ $\frac{\partial f^{(0)}}{\partial\epsilon} = \delta(\epsilon-\mu)$. $f^{(0)} =$



$$\therefore J_e = \frac{2e^2\tau(\mu)}{3m}\,\mu\, D(\mu)\,E$$

又 $n = \int_0^\mu D(\epsilon)\,d\epsilon$

$= \frac{2}{3}\mu D(\mu)$.

$\therefore J_e = \frac{ne^2\tau_F}{m}E$. $\sigma = \frac{ne^2\tau_F}{m}$

正是通常的零磁场电导率.

在有外磁场时，

$$\vec{F} = -e\vec{E} - \frac{e}{c}\vec{v}\times\vec{B}.$$

考虑二维空间情况，定义 $v = v_x + iv_y$. $B\perp x$-$y$ 平面.

f 不含 $\vec{r}$ 和 t (稳恒)

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v}\cdot\nabla f + \frac{\vec{F}}{m}\cdot\frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll.}$$

$$\frac{d\langle v\rangle}{dt} = -\frac{eE}{m} + i\omega_c\langle v\rangle - \frac{\langle v\rangle}{\tau}$$

$\overset{!!}{0}$ $\quad\langle v\rangle = -\frac{eE/m}{1-i\omega_c\tau}\quad \left(E=E_x+iE_y,\ \omega_c = \frac{eB}{mc}\right)$

$j = -ne\langle v\rangle = \sigma_0 E/(1-i\omega_c\tau)$, $\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m}$.

$\vec{j} = \vec\sigma\cdot\vec E$, $\vec\sigma = \begin{pmatrix}\sigma_{xx}&\sigma_{xy}\\ \sigma_{yx}&\sigma_{yy}\end{pmatrix}$.

$\Rightarrow \sigma_{xx}=\sigma_{yy}=\frac{\sigma_0}{1+\omega_c^2\tau^2}$,

$\sigma_{xy} = -\sigma_{yx} = -\frac{nce}{B} + \frac{\sigma_{xx}}{\omega_c\tau}$.

* 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.（见林书）

## §8.5 线性响应理论：力学扰动

Boltzmann 方程只处理稀疏、短程相互作用系统. 处理远离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，也可以用于量子态偏离基态. 即，不仅可以计算力学可观测量，也可用于计算量子可观测量.

线性响应理论的出发点是系统的哈密顿量可以写成

$$H = H_0 + H_e$$

$H_0$ 是需研究的系统的哈密顿量，$H_e(t)$ 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.: $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = (H_0+H_e)\psi$.

做正则变换，

$$\varphi(t) = e^{i\frac{H_0}{\hbar}t}\psi(t),\quad \text{Sch. eq. 左边}$$

$$i\hbar\left(-i\frac{H_0}{\hbar}\right)e^{-i\frac{H_0}{\hbar}t}\varphi(t) + i\hbar\, e^{-i\frac{H_0}{\hbar}t}\dot\varphi$$

$$= \text{右边}\ H_0 e^{-i\frac{H_0}{\hbar}t}\varphi(t) + H_e e^{-i\frac{H_0}{\hbar}t}\varphi.$$

$$\Rightarrow \dot\varphi = \frac{1}{i\hbar}\left(e^{i\frac{H_0}{\hbar}t}H_e(t)\,e^{-i\frac{H_0}{\hbar}t}\right)\varphi \equiv \frac{1}{i\hbar}\tilde H_e(t)\varphi.$$

设 $t\to-\infty$ 时, $\varphi(t) = \phi_m$, 是 Schrödinger eq. 的一个定态解. ($t\to-\infty$, $H_e(t)=0$, $H_0\phi_m = E_m\phi$)

形式上，

$$\varphi(t) = \phi_m + \frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{t} \tilde H_e(t')\varphi(t')\,dt'$$

是 Schrödinger eq. 的解. 物理量对应算符 A 在 t 时刻的期待值是物理上测得的量

$$\bar A(t) = \int d\vec r\, \psi^*(\vec r,t)\, A\, \psi(\vec r,t)$$

$$= \int d\vec r\, \varphi^*(\vec r,t)\, e^{\frac{iH_0}{\hbar}t} A\, e^{-\frac{iH_0}{\hbar}t}\varphi(\vec r,t)$$

$$\equiv \int d\vec r\, \varphi^*(\vec r,t)\, A(t)\, \varphi(t).$$

用叠代法

$$\varphi(t) = \phi_m + \int_{-\infty}^{t} \tilde H_e(t')\left(\phi_m + \int_{-\infty}^{t'} \tilde H_e(t'')\varphi(t'')dt''\right)dt'$$

所谓线性响应，就是在上述解中截断至 $\tilde H_e$ 的一阶: $\varphi(t) \simeq \phi_m + \int_{-\infty}^{t} \tilde H_e(t')\phi_m\, dt'$.

$$\bar A_m = \bar A(t) \simeq \int d\vec r\, \phi_m^* A(t)\phi_m + \frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{t} dt' \int d\vec r\, \phi_m^* [A(t), \tilde H_e(t')]\phi_m.$$

$$\bar A(t) - \langle m|A|m\rangle = \frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{t} dt' \langle m|[A(t), \tilde H_e(t')]|m\rangle$$

对统计系统

$$\langle A\rangle_T = \sum_m \frac{1}{Z_G} e^{-(E_m-\mu)/k_BT}\bar A_m$$

($Z_G$ 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 的线性响应理论也可从 $\rho$ 满足的刘维方程出发来导出. (见苏汝铿书, 翻别书.)

下面举二例子.

例1. 对电子气加冲击型标量势扰动.

$$V(\vec r,t) = V_0\, e^{i\vec q\cdot\vec r}\delta(t)$$

$$H_e = -eV_0\int d^3\vec r\, \hat n\, e^{i\vec q\cdot\vec r}\delta(t).$$

$\hat n$ 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

$$\int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} D(\vec k)\, e^{i\vec k\cdot(\vec r-\vec r') - i\omega(\vec k)t}$$

$$\delta n(\vec r,t) = eV_0\, D(\vec q)\, e^{i\vec q\cdot\vec r - i\omega(\vec q)t}$$

若对给定的 $H_0$, $D(\vec q)$ 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:

$$H_e = -\int d^3\vec r\, \vec j\cdot\vec A \quad , \ \vec A \text{ 是外电场矢势}$$

$$\vec j = \vec j_1 - \frac{e^2}{m}\hat n(\vec r)\vec A(\vec r),$$

$$\vec j_1 = \frac{ie}{2m}\left((\nabla-\nabla')\psi^\dagger(\vec r')\psi(\vec r)\right)_{\vec r=\vec r'}$$

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 $\nu \sim 1/\varepsilon_F$, $\langle[j, j]\rangle \to 0$, 给出弛豫时间近似的结果.

$$K_{ab} = -\frac{e^2\langle n\rangle}{m}\delta(\vec r-\vec r')\delta(t-t')\delta_{ab}$$

$$+ i\langle[j_{1a}(\vec r,t), j_{1b}(\vec r',t')]\rangle\,\theta(t-t')$$

作 Fourier 变换

$$\langle j_a(\vec r,t)\rangle = \int \frac{d^3q\, d\nu}{(2\pi)^4} j_a(\vec q,\nu)\, e^{i\vec q\cdot\vec r - i\nu t}$$

均匀系统 $K_{ab}(\vec r-\vec r', t-t') = \int \frac{d^3q\, d\nu}{(2\pi)^4} K_{ab}(\vec q,\nu)\, e^{i\vec q\cdot(\vec r-\vec r') - i\nu(t-t')}$

$$A_b(\vec r,t) = \int \frac{d^3q\, d\nu}{(2\pi)^4} A_b(\vec q,\nu)\, e^{i\vec q\cdot\vec r - i\nu t}$$

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

$$A_b(\vec q,\nu) = \frac{1}{i\nu}E_b(\nu)\delta(\vec q)$$

$$j_a(\nu) = \sum_{b=1}^{3} K_{ab}(0,\nu)E_b(\nu)/i\nu$$

$\sigma_{ab}(\nu) = \frac{1}{i\nu}K_{ab}(0,\nu)$ 是电导率张量.

热力学平衡: $\sigma_e = \frac{e^2}{3V}\int_0^\infty dt\int_0^\beta d\tau\, \mathrm{Tr}\, \vec j\cdot\vec j\, e^{-iLt}\rho_0$.

## §8.6 线性响应理论：热力学扰动

前面讲的是体系受外加扰动后线性响应。引进由于温度梯度、浓度梯度等扰动不能用一个哈密顿量项来表示，这时，体系的状态是接近于局域平衡。我们称体系受到热力学扰动（见霍布斯邦、郑久仁书）。体系的 Hamiltonian 是

$\vec p = m\vec v$ 或 $\vec p = -i\hbar\nabla$

$$H = \int H(\vec r)\, d^3r$$

（例如，对经典粒子，$H(\vec r) = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i\, \delta(\vec r - \vec r_i)$，$\varepsilon_i = \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2}\sum_{j\neq i} U(\vec r_i - \vec r_j)$）

总粒子数

$$N = \int d^3r\, N(\vec r).$$

$d\vec r$ 是一个微观大、宏观上小的体元，在 $d\vec r$ 内，体系接近平衡态。对每一个 local，局域平衡态的局域密度矩阵是

$$\rho(\vec r) \sim e^{-\beta(\vec r) H_G(\vec r)}$$

$$H_G(\vec r) = H(\vec r) - \mu(\vec r) N(\vec r).$$

(14)

系统处于局域平衡态的总密度矩阵为

$$\rho_L = N_L^{-1} e^{-S_G}$$

$$S_G = \int \beta(\vec r)\left[H(\vec r) - \mu(\vec r)N(\vec r)\right] d^3r.$$

$N_L$ 是归一因子，$\beta(\vec r) = 1/k_BT(\vec r)$，$\mu(\vec r)$ 是 local 化学势。$T(\vec r)$，$\mu(\vec r)$ 的空间不均匀性导致了热流、粒子流。但局域平衡态的 $\rho_L$ 不能直接求出它们。实际上，$\rho_L$ 不是密度矩阵的全部，还需加修正项：

$$\rho = \rho_L + \delta\rho,$$

$\rho$ 满足刘维方程。

$$i\hbar\frac{\partial \rho}{\partial t} = [H_G, \rho] \equiv L\rho$$

$$i\hbar\frac{\partial \delta\rho}{\partial t} = L\rho_L + L\delta\rho$$

$$\cancel{\therefore\ \delta\rho(t) = \frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} dt'\, e^{-iL(t-t')/\hbar} \cdots e^{iL(t-t')/\hbar}}$$

~~（取 $\hbar = 1$）.~~

(14)

$$\delta\rho = -\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} dt' \left(L\rho_L + L\delta\rho(t')\right)$$

用迭代法

$$\delta\rho = -\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} dt' L\rho_L - \frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} dt' \left(\frac{-i}{\hbar} L \int_{-\infty}^{t'} dt'' \left(L\rho_L + L\delta\rho(t'')\right)\right)$$

$$= -\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} dt' L\rho_L + \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \int_{-\infty}^{t} dt' L \int_{-\infty}^{t'} dt'' L\rho_L$$

$$+ \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^3 \int_{-\infty}^{t} dt' L \int_{-\infty}^{t'} dt'' L \int_{-\infty}^{t''} dt''' L\rho_L + \cdots$$

$$\equiv -\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} dt'\, e^{-\frac{i}{\hbar}L(t-t')} L\rho_L = -\frac{i}{\hbar}\int_{0}^{\infty} e^{-iLt'/\hbar} L\rho_L\, dt'$$

$$\dot S_G = -\frac{i}{\hbar} L S_G$$

$$= -\frac{i}{\hbar}\left[H, \int \beta(\vec r)\left(H(\vec r) - \mu(\vec r)N(\vec r)\right) d^3r\right]$$

$$\doteq -\frac{i}{\hbar}\left[H, \bar\beta S_G\right] - \frac{i}{\hbar}\left[H, \int \frac{\partial\beta(\vec r)}{\partial\vec r}\cdot\nabla(H - \mu N)\, d^3r\right]$$

$$= -\frac{i}{\hbar} L \int \frac{\partial\beta}{\partial\vec r}\cdot\nabla(H - \mu N)\, d^3r.$$

只正比于 $\beta$ 或 $\beta\mu$ 的梯度。

(1)

$$[H, \rho_L] = \left[H, \frac{1}{N_L} e^{-S_G}\right]$$

$$= \frac{1}{N_L}[H, -S_G] + \frac{1}{N_L}\left[H, \frac{(-S_G)^2}{2!}\right] + \cdots$$

$$= -\frac{1}{N} LS_G + \frac{1}{N_L}(LS_G)S_G + \cdots$$

$$= -LS_G\left(\frac{1}{N_L}\left(1 - S_G + \cdots\right)\right) = -LS_G\,\rho_L.$$

（由于 $LS_G$ 正比于 $\frac{\partial\beta}{\partial\vec r}$，是小量，∴ $\rho_L \approx \rho_0$.）

$$\simeq -LS_G\,\rho_0$$

$$= -\int d\vec r \left[\beta(\vec r) LH(\vec r) - \beta(\vec r)\mu(\vec r) LN(\vec r)\right]\rho_0.$$

$$\rho_0 = e^{-\bar\beta(H - \bar\mu N)} \big/ \mathrm{Tr}\, e^{-\bar\beta(H - \bar\mu N)}$$

$\bar\beta$ 和 $\bar\mu$ 是 $\beta(\vec r)$ 和 $\mu(\vec r)$ 的空间平均值。

由能量守恒：$\frac{\partial H(\vec r)}{\partial t} + \nabla\cdot\vec Q(\vec r) = 0$

粒子数守恒：$\frac{\partial N}{\partial t} + \nabla\cdot\vec J(\vec r) = 0$.

$$\Rightarrow\ -\frac{i}{\hbar}LH(\vec r) = -\nabla\cdot\vec Q(\vec r),\quad -\frac{i}{\hbar}LN(\vec r) = -\nabla\cdot\vec J(\vec r)$$

$\vec Q(\vec r)$ 和 $\vec J(\vec r)$ 是能流和粒子流。

∴ ~~$L\rho_e = \frac{i}{\hbar}\int d\vec r$~~

$$L\rho_L = -i\int d^3\vec r\left[\beta(\vec r)\,\nabla\cdot\vec Q(\vec r) - \beta\mu\cdot\nabla\cdot\vec J\right]\rho_0$$

$$= i\int d^3\vec r\left[\vec Q\cdot\nabla\beta(\vec r) - \vec J\cdot\nabla(\beta\mu)\right]\rho_0$$

$$= i\int d^3\vec r\left[\vec J_e\cdot\nabla\beta - \beta\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_T\vec J\cdot\nabla n\right]\rho_0$$

$$\vec J_e = \vec Q(\vec r) - h\vec J(\vec r),\quad h = \mu - T\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_n.$$

$h(\vec r)$是local焓，$n$是粒子数密度.

对一个物理量$\vec B(\vec r)$，例如，热流、扩散流，在平衡态时 $\mathrm{Tr}\,\vec B(\vec r)\rho_0 = 0$. ∴

$$\langle\vec B(\vec r)\rangle = \mathrm{Tr}\left(\vec B(\vec r)\,\delta\rho\right)$$

$$= -i\int_0^\infty dt'\,\mathrm{Tr}\,\vec B(\vec r)\,e^{-iLt'}L\rho_L$$

$$= \int_0^\infty dt'\,d^3\vec r'\,\mathrm{Tr}\,\vec B(\vec r)\,e^{-iLt'}\left[\vec J_e(\vec r')\cdot\nabla\beta - \beta\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_T\vec J(\vec r')\cdot\nabla n\right]\rho_0$$

若 $\nabla\beta$, $\nabla n$ 是空间均匀的. (1.1)

$$\langle\vec B\rangle = \frac{1}{V}\int_0^\infty dt\,\mathrm{Tr}\,\vec B\,e^{-iLt}\left[\vec J_e\cdot\nabla\beta - \beta\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_T\vec J\cdot\nabla n\right]\rho_0$$

$\vec B = \int d^3\vec r\,\vec B(\vec r)$, $\vec J = \int d^3\vec r\,\vec J(\vec r)$, $\vec J_e = \int d^3\vec r\,\vec J_e(\vec r)$.

若只有温度梯度，但$\vec J = 0$，则$\vec J_e = \vec Q$，取$\vec B = \vec Q$，

则 $\langle\vec Q\rangle = \frac{1}{V}\int_0^\infty dt\,\mathrm{Tr}(\nabla\beta\cdot\vec Q)\,\vec Q\,e^{-iLt}\rho_0$.

~~$\langle\vec Q\rangle = -\kappa\nabla T = -\kappa\nabla\frac{1}{\beta} = +\kappa\frac{1}{\beta^2}\nabla\beta = \kappa T^2\nabla\beta$~~

$$\langle\vec Q\rangle = -\kappa\nabla T = -\kappa\nabla\frac{1}{\beta} = +\kappa T^2\nabla\beta \quad (k_B = 1)$$

另一方面，$(\nabla\beta\cdot\vec Q)\vec Q = (\vec A\cdot\vec Q)\vec Q = (A_xQ_xQ_x + A_yQ_xQ_y + A_zQ_xQ_z)$

后两项积分后为0. $= A_xQ_xQ_x \Rightarrow A_x\frac{Q_xQ_x + Q_yQ_y + Q_zQ_z}{3}$.

$$\therefore\ \langle\vec Q\rangle = \underbrace{\left(\frac{1}{3k_BT^2V}\int_0^\infty \mathrm{Tr}\,\vec Q\cdot\vec Q\,e^{-iLt}\rho_0\,dt\right)}_{\substack{\kappa \\ \text{热导率}}}T^2\nabla\beta$$

若$T(\vec r)$是空间均匀的，$\frac{\partial n}{\partial \vec r}\neq 0$，则有：

$\langle\vec J_e\rangle = -D\nabla n$，扩散系数

$$D = \beta\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_T\frac{1}{3V}\int_0^\infty dt\,\mathrm{Tr}\,\vec J\cdot\vec J\,e^{-iLt}\rho_0.$$

$$= \frac{1}{e^2}\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)e^2\beta\sigma_e$$

$$\sigma_e = \frac{e^2\beta}{3V}\int_0^\infty dt\,\mathrm{Tr}\,\vec J\cdot\vec J\,e^{-iLt}\rho_0 \qquad (5.2.10)$$

是电导率. (与 $\sigma_{ab}(\nu) = \frac{1}{i\nu}K_{ab}(0,\nu)$ 比较)

$i\nu \to 1/\beta = T$.

---

粒子扰动造成的流—流关联函数与耗散系数（例如热导率、扩散系数）的关系有时称为(第一)耗散—涨落定理.(∵流—流关联反映粒子涨落)."布朗运动"中随机力的涨落与摩擦系数的关系叫"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: 粒子的 (153)

涨落在一般的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,因为外力作用偏离平衡和趋于平衡有内在联系. 所以,我们把涨落也放在同一章. 涨落可分二类,一类是围绕平均值的涨落,由物质粒子的不连续性引起. 另一类是随机外力引起的涨落. 这一节先研究前者. 在讨论巨正则系综时,我们说过,巨正则系综与大热源接触,系统的能量会围绕平均值涨落:

$$\sqrt{\overline{(E-\bar E)^2}}/\bar E \sim 1/\sqrt N.$$

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. 在巨正则系综,可以同时有能量和粒子数涨落,都$\sim 1/\sqrt N$. ~~这些讨论~~ 用于有很好定义的广延热力学量时,这些讨论很直接,但对一些没有很好定义的量,例如熵和强度量的涨落,不适用. 在这节我们介绍准热力学理论及讨论任何热力学量的偏离出现概率.

§8.1 准热力学理论 (Smoluchowski–Einstein 方法)

(11)

对于处于平衡态的孤立系，服从微正则分布的平衡态熵是

$$\bar{S} = k_B \ln W_{max}, \quad 即 \ W_{max} = e^{\bar{S}/k_B}.$$

偏离平衡： $W = e^{S/k_B}$.

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

孤立系意味着约束条件 $\Delta E = 0,\ \Delta V = 0$.

对正则系综，条件变为 $\Delta E + \Delta E_e = 0,\ \Delta V + \Delta V_e = 0$.

"e" 表示外部大热源. ($V_T = V + V_e$ 和 $E_T = E + E_e$ 不变)

$$\therefore \quad W_T = W_{T,max} = e^{(\Delta S + \Delta S_e)/k_B}$$

$$= W_{max}\, e^{\left(\Delta S + \frac{\Delta E_e + p\Delta V_e}{T}\right)/k_B}$$

$$= W_{max}\, e^{(\underbrace{\Delta S\, T - \Delta E}_{= -\Delta F\ (T 不变)} - p\Delta V)/k_B T}$$

$$= W_{max}\, e^{-(\Delta F + p\Delta V)/k_B T}$$

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

$$W_T \simeq W_{max,T} \exp\left(\frac{1}{2k_B T}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2\right)$$

这就是正则系综中准热力学概率. 各热力学偏差可以用

$$\overline{(\Delta A)^2} = \int (\Delta A)^2 W\, d(\Delta A) \Big/ \int W\, d(\Delta A) \ 求得.$$

例如，对体积

$$\overline{(\Delta V)^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (\Delta V)^2 \exp\left[\frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2\right] d(\Delta V)}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[\frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2\right] d(\Delta V)}$$

$$= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (\Delta V)^2 \frac{kT}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} \frac{1}{\Delta V}\, d\left(\exp\left(\frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)(\Delta V)^2\right)\right)}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(\frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2\right) d(\Delta V)}$$

$$= \frac{\Delta V (kT)}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} \exp\left(\frac{-1}{2kT}\left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right| (\Delta V)^2\right)\Bigg|_{-\infty}^{+\infty}$$

$$- k_B T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -k_B T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

$$\therefore \quad \frac{\overline{(\Delta V)^2}}{V^2} = -\frac{k_B T}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

如果体系的质量 $M = \text{const}$，则 $M = \rho V$ 固定.

$$\Rightarrow \Delta M = \Delta\rho\, V + \rho\Delta V = 0 \Rightarrow \frac{\Delta\rho}{\rho} = -\frac{\Delta V}{V}$$

$$\therefore \quad \frac{\overline{(\Delta\rho)^2}}{\rho^2} = \frac{\overline{(\Delta V)^2}}{V^2} = -k_B T\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

$\rho = \frac{N}{V}$，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，$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{V}{p} = -\frac{V^2}{Nk_B T}$

$$\Rightarrow \overline{\left(\frac{\Delta N}{N}\right)^2} = -\frac{k_B T}{V^2}\left(-\frac{V^2}{Nk_B T}\right) \propto \frac{1}{N}.$$

与巨正则系综结果一致.

以上讨论对临界点不成立. ∵ 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 $(\Delta V)^4$.

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

$$\therefore \quad W = W_{max} \exp\left[-\alpha x^4\right],$$

$$\alpha = \frac{1}{24kT}\left|\left(\frac{\partial^3 V}{\partial V^3}\right)_T\right|, \quad x = \Delta V.$$

$$\overline{(\Delta V)^2} = \frac{\int_0^\infty x^2 e^{-\alpha x^4} dx}{\int_0^\infty e^{-\alpha x^4} dx} = \frac{\Gamma(\frac{3}{4})}{\Gamma(\frac{1}{4})}\frac{1}{\sqrt{\alpha}} = 0.338\left[\frac{1}{24kT_c}\left|\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right|_{T_c}\right]^{-\frac{1}{2}}$$

对范德瓦耳斯气体，

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

$R$，气体常数

范德瓦耳斯方程： $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$

$$\Rightarrow \quad p = \frac{3RT}{3v - v_c} - \frac{9RT_c v_c}{8v^2}$$

由 $V = \frac{N}{N_a} v$，$\left(V_c = \frac{N}{N_a} v_c\right)$，$N_a = 6.02\times 10^{23}$

$$p = \frac{3NkT}{3V - V_c} - \frac{9NkT_c V_c}{8V^2}$$

$$\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T = -\frac{486NkT}{(3V - V_c)^4} + \frac{27NkT_c V_c}{V^5}. \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_{T_c} = -\frac{27NkT_c}{8V_c^4}$$

(1-)

$$\overline{\left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2_c} = 0.338\left[-\frac{V k_c}{24kT_c}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_{T_c}\right]^{-1/2}$$

$$= 0.901/\sqrt{N}.$$

与一般情况 $\overline{(\Delta V)^2} \propto 1/N$ 比较，$\sqrt{N}$ 的涨落要大很多。∴ 临界点的涨落要比在深入到了 phase 的内部大很多。

~~§8.9.x 光的散射~~

天空的颜色是由穿透大气层的光的散射决定的。

在太空，天是黑的。

两点应用：

① 由于空气中密度的涨落的存在，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

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

（见衍射，统计物理学导论）

（紫光波长更短，但由于……）

※ 如果没有密度不均匀，则没有散射光。光的波长越短，散射越强。蓝光波长短，∴ 我们看到的最强散射光是蓝色的 ⇒ 蓝天。※ 当然，在空气中充满雾霾时，杂质散射占优，我们就看不到蓝天了。

太阳光中的

※ 白天，但在清晨和傍晚，太阳光要穿透较厚的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。使原来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 $x$，$\Delta x = x - \bar{x}$；熵 $S$ 是独立变量 $x$ 的函数：$S = S(x)$.

$$\Delta S = S - \bar S = S(x) - \bar S(\bar x) = \Delta S(x).$$

系统处于平衡情况 $x$ 出现偏差的几率是

$$W(x)\,dx \propto e^{\Delta S(x)/k_B}\,dx.$$

∵ $x$ 是小量.

$$\Delta S = \Delta S(0) + \frac{\partial S}{\partial x}\Big|_{x=0} x + \frac12\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\Big|_{x=0}x^2+\cdots$$

(16)

∵ $x=0$ 时 $S$ 取极大值，

∴ $\frac{\partial S}{\partial x}\Big|_{x=0}=0$, $\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\Big|_{x=0}<0$.

∴ $W(x)\,dx \simeq A e^{-\xi x^2/2k_B}dx$, $\xi = -\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\Big|_{x=0} > 0$.

$\int_{-\infty}^{+\infty}W(x)\,dx=1 \Rightarrow A=\sqrt{\frac{\xi}{2\pi k}}$.

$$W(x)\,dx=\sqrt{\frac{\xi}{2\pi k}}\,e^{-\xi x^2/2k_B}dx$$

即是 $x$ 出现偏差的几率分布，Gauss 分布。

而且：$\overline{x^2}=\sqrt{\frac{\xi}{2\pi k}}\int_{-\infty}^{+\infty}x^2e^{-\xi x^2/2k}=\frac{k}{\xi}$.

∴ $\xi = k/\overline{x^2}$，∴

$$W(x)\,dx=\frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{x^2}}}e^{-\frac{x^2}{2\overline{x^2}}}dx.$$

* 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得很有意义。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涨落-耗散关系与非平衡平均值的关系。但线性响应理论没有讨论临界点附近的行为。在我们用热力学理论讨论液体在临界点附近的关联函数之前，我们先计算密度涨落关联。

（具体计算关联函数，现在我们等于……）

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。

$C(\vec r,\vec r')\neq 0$，则不同地点的密度涨落有关联。

考虑均匀液体，$\langle\Delta n(\vec r)\rangle=\bar n$，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 $\Delta n(\vec r)=\frac{1}{V}\sum_q \tilde n_q e^{i\vec q\cdot\vec r}$

$$\Delta n^*(\vec r)=\Delta n(\vec r) \Rightarrow \tilde n_q^*=\tilde n_{-q}$$

$$|\tilde n_q|^2=\int d^3r\, d^3r'\, \Delta n(\vec r)\Delta n(\vec r')\, e^{-i\vec q\cdot(\vec r-\vec r')}$$

$$\langle|\tilde n_q|^2\rangle=\int d^3r\, d^3r' \langle\Delta n(\vec r)\Delta n(\vec r')\rangle e^{-i\vec q\cdot(\vec r-\vec r')}$$

$$= V\int d^3R\, \langle\Delta n(\vec R)\Delta n(0)\rangle e^{-i\vec q\cdot\vec R}=V\tilde C(\vec q).$$

$$\therefore\ C(\vec r)=\frac{1}{V^2}\sum_q\langle|\tilde n_q|^2\rangle e^{i\vec q\cdot\vec r}.$$

~~由 F = U − TS,~~

由 $W=W_{max}\,e^{-(\Delta F+p\Delta V)/kT}\underset{V不变}{=}W_{max}\,e^{-\Delta F/kT}$.

$$\Delta F=\int(f-\bar f)\,d^3r.$$

$f(\vec r)$是单位体积local Free energy. 若T固定, $\Delta f$可按$\Delta n$展开:

$$\Delta f=\frac{a}{2}(\Delta n)^2-\frac{b}{2}(\nabla n)^2. \qquad \left(\int(n-\bar n)\,d^3r=N-N=0\right)$$

(∵ ~~……~~, 自由能展开最低阶是$(\Delta n)^2$, $(\nabla n)^2$项来自$\Delta f$的空间依赖. 而奇次项为0.

这正是Landau二级相变理论.

由热力学, $a=\frac{1}{n}\left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_T$ (见林书570)

而在临界点 $\left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_T=0$. ∴ $a=a_0(T-T_c)$.

$$\nabla n(\vec r)=\nabla\Delta n(\vec r)=\frac{\nabla}{V}\sum_q\tilde n_q e^{i\vec q\cdot\vec r}$$

$$=\frac{1}{V}\sum_q\tilde n_q\, i\vec q\, e^{i\vec q\cdot\vec r}=\frac{1}{V}\sum_q\tilde n_q^*(-i\vec q)\,e^{-i\vec q\cdot\vec r}$$

$$(\nabla n(\vec r))^2=\frac{1}{V^2}\sum_{q,q'}\tilde n_q^*\tilde n_{q'}\,\vec q\cdot\vec q'\,e^{-i(\vec q-\vec q')\cdot\vec r}$$

$$\therefore\ \Delta f=\frac{1}{V^2}\sum_{q,q'}\tilde n_q^*\tilde n_{q'}\left(\frac{a}{2}+\frac{b}{2}\vec q\cdot\vec q'\right)e^{-i(\vec q-\vec q')\cdot\vec r}$$

$$\Delta F=\int d^3r\,\Delta f=\frac{1}{2V}\sum_{q,q'}\tilde n_q^*\tilde n_{q'}\left(a+b\,\vec q\cdot\vec q'\right)\delta_{qq'}$$

$$=\frac{1}{2V}\sum_q(a+bq^2)|\tilde n_q|^2.$$

$$\therefore\ W=W_{max}\exp\left(-\frac{1}{2VkT}\sum_q(a+bq^2)|\tilde n_q|^2\right)$$

$$=W_{max}\prod_q\exp\left(-\frac{a+bq^2}{2VkT}|\tilde n_q|^2\right).$$

这个式子表明, 密度涨落在动量空间是local的. 不同动量的模之间是独立的. 是Gauss分布. (小Δf近似).

$$\langle|\tilde n_q|^2\rangle=\int\prod_{q'}d\tilde n_{q'}\,|\tilde n_q|^2W\Big/\int\prod_{q'}d\tilde n_{q'}\,W.$$ ~~(Gauss积分)~~

$$=\int_{-\infty}^{+\infty}d\tilde n_q\,|\tilde n_q|^2W\Big/\int_{-\infty}^{+\infty}d\tilde n_q\,W \quad (\text{Gauss积分})$$

$$=\frac{VkT}{a+bq^2}.$$

$$\therefore\ C(\vec r)=\frac{kT}{V}\sum_q\frac{1}{a+bq^2}e^{i\vec q\cdot\vec r}$$

$$=kT\frac{1}{(2\pi)^3}\int d^3q\,\frac{1}{a+bq^2}e^{i\vec q\cdot\vec r}$$

$$=\frac{kT}{(2\pi)^3}\int q^2dq\,\frac{1}{a+bq^2}\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}d\theta\, e^{iqr\cos\theta}.$$

$$=\frac{kT}{4\pi b}\frac{1}{r}e^{-r/\xi},\qquad \xi=\sqrt{\frac{b}{a}}\sim(T-T_c)^{-1/2}.$$

关联长度.

这与mean field结果一致.

在讨论线性响应时, 我们讲了冲击型相互势扰动, $D(q)$在对关联中的作用, ~~在本部~~ 在临界点附近, 它可以与$\langle|\tilde n_q|^2\rangle$相等.

## §8.8 涨落现象: 随机外力和布朗运动

关于布朗运动, 我们已经听到不少故事. 说的是花粉这样的宏观小, 但比分子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"外力"作用下随机运动. 是一类重要的涨落现象.

### §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: ~~……~~ 布朗粒子 $\sim10^{-5}$–$10^{-4}$ 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 周围分子碰撞, 数目非常多, 例如$10^{-4}$cm的粒子, 液体分子密度为$10^{22}$ cm$^{-3}$, 则碰撞次数为$10^{22-4}$/秒

气体分子密度为$10^{19}$ cm$^{-3}$, " " $10^{15}$/秒

∴ 涨落 $10^{-18}$ ($10^{-15}$) sec为碰撞特征时间. 可见这种力为随机涨落力.

二、布朗运动粒子满足牛顿第二定律

$$m\frac{du}{dt} = \vec F_1 + \vec F_2(t).\quad (u\text{是速度})$$

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。

$$mx\frac{d^2x}{dt^2} = -x\alpha\frac{dx}{dt} + xX(t).$$

$$\frac{m}{2}\frac{d^2x^2}{dt^2} - m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 \qquad -\frac{\alpha}{2}\frac{dx^2}{dt} + xX$$

对大量布朗粒子求系综平均

$$\frac{m}{2}\frac{d^2}{dt^2}\langle x^2\rangle - m\langle \dot x^2\rangle = -\frac{\alpha}{2}\frac{d\langle x^2\rangle}{dt} + \langle xX\rangle,\quad \langle xX\rangle = 0.$$

由能量均分定理，$m\overline{\dot x^2} = kT$.

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

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

若在 $t=0$，$\langle x^2\rangle$ 和 $\frac{d}{dt}\langle x^2\rangle = 0$，则

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

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 $t \gg \tau$，

$$\langle x^2\rangle \approx \frac{2kT\tau}{m}t = \frac{2kT}{\alpha}t \equiv 2Dt.$$

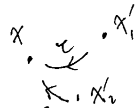
爱因斯坦首先得到了 $\langle x^2\rangle \propto t$ 的关系，与实验观察符合。(可以估算，对水中大小为 $10^{-4}$ cm 的花粉，$\tau \sim 10^{-7}$s，这意味实际记录一个粒子位置的路程的时间要小得多。)

§8.8.2 布朗粒子的扩散

布朗运动用统计扩散解释也许可以更好地推广到其他类似过程，而且可以推广到各种随机过程。

设 $n(x,t)dx$ 是在 $t$ 时刻在 $x$ 到 $x+dx$ 之间垂直于 $x$ 轴的单位截面内的 Brownian 粒子的数目，即 $n(x,t)$ 是粒子的数密度。引入 $f(x,t)dx$：粒子在0时刻处于 $x=0$，在 $t$ 时刻被转移到 $(x, x+dx)$ 内的几率，称为转移几率。

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



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，∴

$$n(x,t+\tau) \approx \cancel{n(x,t)} + \tau\frac{\partial n}{\partial t} + \cancel{\frac{1}{2}\tau^2\frac{\partial^2 n}{\partial t^2}} + \cdots$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi,\tau)\left(n(x,t) - \xi\frac{\partial n}{\partial x} + \frac{1}{2}\xi^2\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}\right)d\xi$$

$$= \cancel{n(x,t)} + \frac{1}{2}\langle\xi^2\rangle\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$$

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

∴ 布朗运动就是一个扩散过程.

上面方程也可写成

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

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

$$\therefore \frac{\partial}{\partial t}f(x-x',t) - D\frac{\partial^2}{\partial x^2}f(x-x',t) = 0$$

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

~~满足 $f(\xi,0) = 0$ 和 $\lim_{\xi\to 0} f(\xi,0) = \infty$~~

由 $\int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi,0)\,d\xi = 1$，和 $f(\xi,0) = 0$, if $\xi \neq 0$，

得 $f(\xi,0) = \delta(\xi)$.

$$\therefore f(\xi,t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}}e^{-\xi^2/4Dt}.$$

$\Rightarrow \overline{\xi^2} = 2Dt$. 这正是爱因斯坦的结果。

以上推导说明，这个方程是随机过程 Master 方程对 Brown 运动的特例。

朗之万方程 $\Leftrightarrow$ Master 方程，从动力学来看，一个是在海森堡表象，讨论物理可观察量的运动方程，另一个是 Schrödinger 表象，讨论态或密度矩阵的运动方程。后者更易于推广到多体情形。

(1)

~~在讲线性响应~~

§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是空间和时间的函数。在 Brownian 运动中，随机力 $\vec{F}(t)$ 被设成空间无关的。但布朗运动与 $\vec{F}(t)$ 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 $u(t) = g(t)e^{-t/\tau}$

$$\frac{d\,g(t)e^{-t/\tau}}{dt} = -\frac{g(t)e^{-t/\tau}}{\tau} + \frac{X(t)}{m}$$

$$\Rightarrow \frac{dg(t)}{dt} = e^{t/\tau}\frac{X(t)}{m}, \quad \frac{X(t)}{m} = A(t)$$

$$(g(t)-g(0))e^{-t/\tau} = e^{-t/\tau}\int_0^t e^{t'/\tau}A(t')\,dt'$$

$$\cancel{u^2(t) = e^{-2t/\tau}\int_0^t dt'\int_0^t dt''\, e^{(t'+t'')/\tau}A(t')A(t'')}$$

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

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

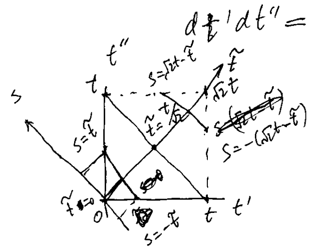
(2)

$$\langle u^2(t)\rangle = u^2(0)e^{-2t/\tau} + e^{-2t/\tau}\int_0^t dt'dt''\, e^{(t'+t'')/\tau}\langle A(t')A(t'')\rangle.$$

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 s

$$I = \int dt'dt''\cdots = \int_0^{t/\sqrt{2}} d\tilde{t}\int_{-\tilde{t}}^{\tilde{t}} C(s)\,ds + \int_{t/\sqrt{2}}^{\sqrt{2}t} d\tilde{t}\int_{-\sqrt{2}t+\tilde{t}}^{\sqrt{2}t-\tilde{t}} C(s)\,ds$$

对 Brownian 运动，$C(s)$ 的关联长度短时，（Markov 过程），$C(s) = C\,\delta(s)$。

$$\therefore I = \int_0^{\sqrt{2}t} d\tilde{t}\,\frac{\sqrt{2}}{\tau}e^{\sqrt{2}\tilde{t}/\tau} = C\frac{\tau}{\sqrt{2}}\left(e^{2t/\tau}-1\right)$$

$= \frac{C\tau}{\sqrt{2}}$

(3)

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

$t\to\infty$，$\langle u^2(\infty)\rangle = kT/m$，

$$\Rightarrow C = \frac{\sqrt{2}kT}{m\tau}.$$

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

§8.8.4 涨落-耗散定理

我们前面已经有过对于涨落与耗散关系的讨论。那里涨落是空间涨落。同理，我们可以有时间涨落与耗散的关系。对 Brownian motion，$\tau = \left(\frac{\alpha}{m}\right)^{-1}$ ∴ $\alpha = \frac{m}{\tau} = \frac{m^2}{2kT}C$.

$$= \frac{m^2}{2kT}\int_{-\infty}^{+\infty}dt\,C\delta(t)$$

$$= \frac{m^2}{2kT}\int_{-\infty}^{+\infty}dt\,\langle A(0)A(t)\rangle$$

$$= \frac{m^2}{2kT}\int_{-\infty}^{+\infty}ds\,\langle A(0)A(t)\rangle \quad \text{时间关联}$$

此即阻力系数 $\alpha$ 与随机力涨落的涨落-耗散定理。

(4)

还可以证明扩散系数（见林书）

$$D = kT/\alpha = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty}du\,\langle u(t)u(t+s)\rangle$$

这里是线性响应理论中 D 由流-流关联决定的结果，只不过这里 $u(t)$ 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：电路中的噪声和电压涨落。


$$L\frac{dI(t)}{dt} = -RI(t) + V(t)$$

若外电压为0，即电池去掉，在一定温度下，仍然存在涨落电流和涨落电压，$\langle I(t)\rangle = 0$，$\langle V(t)\rangle = 0$。

这时热燥声可以用电路随机微分方程来有布朗运动的形式

$$I(t) \leftrightarrow u(t)$$
$$L \leftrightarrow m$$
$$R \leftrightarrow \alpha$$
$$V(t) \leftrightarrow X(t).$$

作为练习，请重复林书的 (11.6.6) – (11.6.17).

在电路中，谱密度（即时间的 Fourier 变换）要比做粒子Brownian运动中方便很多。作 $V(t)$ 的 Fourier 变换：

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

(电压的时间关联函数

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

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

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

$$= C\frac{1}{2\pi}\int d\omega' e^{i\omega' s}$$

而 $\langle \tilde{V}(\omega)\tilde{V}(\omega')\rangle = \langle|\tilde{V}(\omega)|^2\rangle\delta(\omega+\omega')$ 代入

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

$$= \frac{1}{4\pi^2}\int d\omega' \langle|\tilde{V}(\omega)|^2\rangle e^{i\omega' s}$$

$$\langle|\tilde{V}(\omega)|^2\rangle = \frac{C}{2\pi}.\ \text{与}\ \omega\ \text{无关}.$$

即 $K(s) = \langle V(t) V(t+s)\rangle$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, \tilde{K}(\omega)\, e^{i\omega s}$$

$$\Rightarrow \tilde{K}(\omega) = \frac{C}{2\pi} = \frac{2kTR}{2\pi} = \frac{kTR}{\pi}.$$

$$\therefore \overline{V^2} = \overline{V(t)} = K(0) = \int_{-\infty}^{+\infty}\tilde{K}(\omega)\, d\omega$$

$$= 2\int_0^{\infty}\tilde{K}(\omega)\, d\omega = \int_0^{\infty} 4\pi \tilde{K}(\nu)\, d\nu \quad (\omega = 2\pi\nu)$$
$$\equiv \int_0^{\infty} d\nu\, S(\nu)$$

$\therefore S(\nu) = 4kTR$ 是电压的时间的谱密度。

这个谱密度 (1) $\propto T$，是热燥声 (2) $\propto R$，称为电热燥声。(3) $\langle \overline{V}\rangle \neq 0$，即 $\langle \overline{I}\rangle \neq 0$，(4) $S(\nu)$ 与 $\nu$ 无关，所以又称为 white noise（类似于白光，各种频率成分的强度相同）。

这种燥声又称为 Johnson noise，$S(\nu) = 4kTR$ 称为 Nyquist 定理

## §8.8 Shot noise（散粒燥声）

另一种热燥声称为 shot noise，由灯丝发射电子到达阳极的时差引起的燥声。（阳极）

$\boxed{\text{灯丝}\to|}$
* 电子的发射是无规则的。
* 电子从发射到阳极的时间极短，相当于一个瞬时电流。

设 $n(\tau)$ 为单位时间内发射的电子数，$\tau$ 时刻（$\tau$ 附近）发射一个电子引起的电流为 $i(t-\tau)$。$i(t-\tau)$ 当 $t-\tau$ 大时很快衰减到 0。全部的（$n\tau$）~~电子在这段时间内~~，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

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

$$= \bar{n}\int_{-\infty}^{+\infty} i(t-\tau)\, d\tau = \bar{n}\cdot e$$

（$i(t-\tau) = \frac{dG(t-\tau)}{d\tau}$）对 $\tau$ 积分，$\because i(t-\tau)$ 是集中在 $t$ 附近。$\therefore$ 积分后为一个电子的电荷）

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

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

对于 Shot noise，每次发射都是随机的

$\therefore \langle \Delta n(\tau)\Delta n(\tau')\rangle \propto \delta(\tau-\tau')$

（严格地，$\langle \Delta n(\tau)\Delta n(\tau')\rangle = \langle n\rangle\,\delta(\tau-\tau')$，$\langle n\rangle$ 可以理解为从一个大数目中选出一个的 Poisson 分布 $n$ 关于，$\langle \Delta n^2\rangle = \bar{n}$）

$$\langle(\Delta I)^2\rangle = \bar{n}\int_{-\infty}^{+\infty}|G(t-\tau)|^2\, d\tau = \bar{n}\int_{-\infty}^{+\infty}|G(t)|^2\, dt$$

（Campbell 定理

请教:

$$G(t)=\int S(\omega)e^{i\omega t}d\omega$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}|G(t)|^2dt = 4\pi\int_0^{+\infty}|S(\omega)|^2d\omega$$

$\therefore\ \langle(\delta I)^2\rangle = 4\pi\bar n\int_0^{\infty}|S(\omega)|^2d\omega$.

对于一个给定的仪器,例如放大器,$S(\omega)$ 只在给定的频段不为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 $\omega t\ll 1$, $e^{-i\omega t}\approx 1$.

$$S(\omega)\approx\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}G(t)dt=\frac{e}{2\pi}.$$

$\therefore\ \langle(\Delta I)^2\rangle = 2\bar n e^2\Delta\nu$ $\quad(\Delta\nu=2\pi\Delta\omega)$.

$= 2e\langle I\rangle\Delta\nu$ $\quad(\langle I\rangle=\bar n e.)$

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 $e$. 在介观体系中, shot noise 中发射带电粒子是 quasiparticle, 以上 $e$ 都应用 $e^*$ 代替. 可以测量分数电荷.

## §8.4 主方程和福克-普朗克方程

### §8.4.1 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或状态有关,而更早的变化情况都没有影响. 例如, 在布朗运动中的速度 $u(t)$, 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) $\int P_1(x,t)=1$.

(ii) $\int P_n(x_1t_1;\cdots x_nt_n)dx_n = P_{n-1}(x_1,t_1;\cdots;x_{n-1},t_{n-1})$

(18)

(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) $\int P_{1/1}(x_1t_1|x_2t_2)dx_2=1$.

证: ~~∵ $P_2(x,t)$~~

$$\iint P_1(x_1,t_1)P_{1/1}(x_1,t_1|x_2,t_2)dx_1dx_2$$

$$=\iint P_2(x_1t_1;x_2t_2)dx_1\overset{dx_2}{=}\int P_2(x_2,t_2)dx_2=1$$

$$=\int P_1(x_1,t_1)dx_1$$

$$\int P(x_1,t_1)\left[\int dx_2P_{1/1}(x_1t_1|x_2t_2)\right]dx_1$$

~~由以上性质,可证~~

~~$P_3(x_1t_1;x_2t_2;x_3t_3)$~~

~~$=P_2(x_1,t_1;x_2t_2)P_{2/1}(x_1,t_1;x_2t_2|x_3t_3)$~~

~~$=P_1(x_1t_1)P_{1/1}(x_1,t_1|x_2t_2)P_{1/1}(x_2t_2|x_3t_3)$~~

我们用量子力学语言来理解一下: (见后面的例子)

$$P_1(x,t_1)\equiv|\psi_1(x_1,t_1)|^2$$

$$P_2(x_1,t_1;x_2,t_2)=|\psi_2(x_1,t_1;x_2t_2)|^2\cdots$$

条件几率: $P_{1/1}(x_1t_1|x_2t_2)$ 可以理解为从初态 ~~$|i\rangle=|\psi_1(x_1,t_1)\rangle$, 末态 $|f\rangle=|\psi_2(x_2,t_2)\rangle$~~ ~~初态为 $|x_1t_1\rangle$, 末态为 $|x_2t_2\rangle$~~

$$P_{1/1}(x_1,t_1;x_2,t_2)=\left|U(x_2t_2;x_1,t_1)\,\psi_1(x_1,t_1)\right|^2\propto\left|\langle\psi_1(x_2,t_2)\rangle\right|^2$$

$U(x_2,t_2;x_1,t_1)$ 是从 $|\psi_1(x_1,t_1)\rangle$ 到 $|\psi_1(x_2,t_2)\rangle$ 的跃迁矩阵.

这样, 我们就很容易理解性质(i)—(v).

~~由以上性质,可证~~

~~$P_3(x_1t_1;x_2t_2;x_3t_3)$~~

~~$=P_2(x_1,t_1;x_2t_2)P_{2/1}(x_1t_1;x_2t_2|x_3t_3)$~~

~~$=P_1(x_1t_1)P_{1/1}(x_1t_1|x_2t_2)P_{1/1}(x_2t_2|x_3t_3)$.~~

~~设 $t_1<t_2<t_3$, 两边积分 $dx_2$~~

~~$P_2(x_1t_1;x_3t_3)=\int P_1(x_1t_1)\int dx_2P_{1/1}(x_1t_1|x_2t_2)P_{1/1}(x_2t_2|x_3t_3)$~~

以上定义的条件概率适用于非Markov过程，以 $P_{k/l}(x_1t_1,\dots,x_kt_k|x_{k+1}t_{k+1},\dots)$ 表明 $t_{k+1},\dots,t_{k+l}$ 时刻态与 $t_1,\dots,t_k$ 时刻的状态有关。

对马尔科夫过程：

$$P_{n-1/1}(x_1t_1;\dots;x_{n-1}t_{n-1}/x_nt_n)$$
$$=P_{1/1}(x_{n-1}t_{n-1}|x_nt_n)$$

，即 $t_n$ 时刻态只与 $t_{n-1}$ 时刻有关。即一个Markov过程只有 $P_1(x,t)$ 和 $P_{1/1}(x_1t_1|x_2t_2)$ 两个概率决定。如

$$P_3(x_1t_1;x_2t_2;x_3t_3)$$
$$=\underbrace{P_2(x_1t_1;x_2t_2)}_{\parallel}\underbrace{P_{2/1}(x_1t_1;x_2t_2|x_3t_3)}_{\parallel}$$
$$=P_1(x_1t_1)P_{1/1}(x_1t_1;x_2t_2)\,P_{1/1}(x_2t_2|x_3t_3).$$

∴ 在Markov过程中，可以省去角标。

这里 $t_1<t_2<t_3$，两边 $dx_2$ 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。~~由此，在Markov~~

$$\cancel{\frac{\partial P(x,t)}{\partial t}=\lim_{\tau\to0}\frac{P(x,t+\tau)-P(x,t)}{\tau}}$$
$$\cancel{\frac{\partial P(x_2,t)}{\partial t}=\lim_{\tau\to0}\frac{1}{\tau}\int P(x,t)}$$

由 取 $t_2=t+\tau$，$t_1=t$，由性质 (iv)，

$$P(x_2,t+\tau)=\int P(x,t)P(xt|x_2,t+\tau)dx$$

$\Rightarrow$ $\cancel{\frac{\partial P(x_2,t)}{\partial t}=\int P(x,t)\frac{\partial}{\partial t}P(x,t)}$

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t}=\lim_{\tau\to0}\frac{P(x,t+\tau)-P(x,t)}{\tau}$$
$$\frac{\partial P(x_2,t)}{\partial t}=\lim_{\tau\to0}\frac{1}{\tau}\int P(x,t)\left[P(x,t|x_2,t+\tau)-P(x,t|x_2,t)\right]$$

又 $\tau=0$，$P(x_2,t)=\int P(x,t)P(xt|x_2t)dx$

$$\Rightarrow P(xt|x't)=\delta(x-x').$$

记 $W(x_1,x_2)$ 为 $t\to t+\tau$ time interval，$x$ 取值从 $x_1$ 变到 $x_2$ 的过程中单位时间的跃迁概率密度。

∴ 则 $\tau\int W(x_1,x)dx$ 是 $\tau$ 间隔内 $x_1\to$ 其他取值的总概率。$[1-\tau\int W(x_1,x)dx]$ 则是不发生跃迁的概率。

~~$\therefore [1-\tau\int W(x_1,x)dx]\delta(x_1-x_2)$ 是不跃迁到 $x_2$ 的概率，跃迁到 $x_2$ 的概率是~~ $\tau$ 时刻内 $\tau W(x_1,x_2)$。

$[1-\tau\int W(x_1,x)dx]\delta(x_1-x_2)$ 是不发生到其他 $x_2$ 值，保持在 $x_2=x_1$ 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

$$\frac{\partial P(x_2,t)}{\partial t}=\frac{1}{\tau}\Big[\int P(x_1,t)\cancel{\delta(x_1-x_2)}dx_1-P(x_1,t)\tau\int W(x_1,x)dx\,\delta(x_1-x_2)dx_1+\tau\int P(x_1,t)W(x_1,x_2)-\int P(x_1,t)\cancel{\delta(x_1-x_2)}dx_1\Big]$$
$$=\int P(x_1,t)W(x_1,x_2)dx_1-\int P(x_2,t)W(x_2,x_1)dx_1$$
$$=\int\left[W(x_1,x_2)P(x_1,t)-P(x_2,t)W(x_2,x_1)\right]dx_1.$$

Master eq.

主方程的第一项表示从其他态跃迁到 $x_2$ 的总概率密度；第二项表示从 $x_2$ 跃迁到其它态的总概率密度。在推导中，没有用到跃迁的动力学机制，也未涉及到经典或量子性质，是普适的。

下面举一量子力学的例子：对一孤立系统。（F. Schwabl Stat. Mech. §10.4）

密度矩阵：$\rho(t)=\sum_i w_i(t)|i\rangle\langle i|$.

$H=H_0+V$，$H_0|i\rangle=E_i|i\rangle$.

且 $F|i\rangle=F_i|i\rangle$ 是守恒量。V是微扰作用。

$U(\tau)$ 是时间演化算符

$$\rho(t+\tau)=\sum_i w_i(t)U(\tau)|i\rangle\langle i|U^\dagger(\tau)\quad\left(\sum_j|j\rangle\langle j|=1\right)$$
$$=\sum_i\sum_{j,k}w_i(t)|j\rangle\langle j|U(\tau)|i\rangle\langle i|U^\dagger|k\rangle\langle k|$$
$$=\sum_i\sum_{j,k}w_i(t)|j\rangle\langle k|\,U_{ji}(\tau)U^*_{ki}(\tau)$$

这里 $U_{ji}(\tau)=\langle j|U(\tau)|i\rangle$

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 $W_j(t+\tau) = \sum_i W_i(t)\,|U_{ji}(\tau)|^2$.

$$\therefore W_j(t+\tau)-W_j(t) = \sum_i \big(W_i(t)-W_j(t)\big)\,|U_{ji}(\tau)|^2$$

$(\because \sum_i |U_{ji}(\tau)|^2=1)$ ($i=j$, $|U_{ii}(\tau)|^2$ 不出现在右边.)

而 $|U_{ji}|^2_{j\neq i}$, 用微扰论, (Fermi Golden rule)

$$|U_{ji}|^2 = \frac{1}{\hbar^2}\left(\frac{\sin\omega_{ij}\tau/2}{\omega_{ij}/2}\right)^2 |\langle j|V|i\rangle|^2$$

$$\simeq \tau\,\frac{2\pi}{\hbar}\,\delta(E_i-E_j)\,|\langle j|V|i\rangle|^2$$

$\omega_{ij}=E_i-E_j/\hbar$. ( $\cancel{E_i-E_j/\hbar \gg 1/\tau}$

$(\simeq (E_i-E_j)\tau \ll 1.\quad \tau \gg 1/\Delta E \quad \Delta E$ 是带宽)

即 $\left.\frac{W_j(t+\tau)-W_j(t)}{\tau}\right|_{\tau\to 0} = \frac{dW_j(t)}{dt}$

$$= \sum_i \big(W_i(t)-W_j(t)\big)\frac{2\pi}{\hbar}\delta(E_i-E_j)\,|\langle j|V|i\rangle|^2 .$$

这里 $\sum_i$ 表示对 $E_i$ 和 $F_i$ 求和.

$\sum_{E_i} \to \int dE_i\, n(E_i)$. $\quad n(E_i)$ — DOE

则 $$\frac{dW_{E_jF_j}(t)}{dt} = \sum_{F_i}\big(W_{E_jF_i}-W_{E_jF_j}\big)\underbrace{\left(\frac{2\pi}{\hbar}\, n(E_j)\,|\langle E_jF_j|V|E_jF_i\rangle|^2\right)}_{=P_{E_j}(F_j,F_i)} .$$

§8.9 Forkker-Planck eq.

若子例子是 $x$ 可以连续取值, $W(x',x)$ 是随 $|x'-x|$ 增加很快衰减的函数. 取 $\xi = x-x'$ 是小量, $W(x',x) = W\left(\frac{x'+x}{2}, x-x'\right) \approx W(x';\xi)$.

于是 $$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \int \big[W(x',x)P(x',t) - W(x,x')P(x,t)\big]dx'$$

$$= \int \big[W(x-\xi;\xi)P(x-\xi,t) - W(x,-\xi)P(x,t)\big]d\xi$$

展开 $$W(x-\xi,\xi)P(x-\xi,t) = W(x,\xi)P(x,t) - \xi\frac{\partial}{\partial x}[W(x,\xi)P(x,t)] + \frac12\xi^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}[W(x,\xi)P(x,t)]+\cdots$$

得:

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \int_{-\infty}^{+\infty} \cancel{W(x,\xi)P(x,t)\,d\xi}$$

$$-\int \xi\frac{\partial}{\partial x}[W(x,\xi)P(x,t)]\,d\xi + \frac12\int \xi^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}[W(x,\xi)P(x,t)]\,d\xi$$

$$-\int_{-\infty}^{+\infty} W(x,-\xi)P(x,t)\,d\xi$$

$$= -\int_{+\infty}^{-\infty} \cancel{W(x,\xi')P(x,t)}\,d(-\xi')$$

$$\therefore \frac{\partial P(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}[\alpha_1(x)P(x,t)] = \frac12\frac{\partial^2}{\partial x^2}\big(\alpha_2(x)P(x,t)\big)$$

$\left(\alpha_n(x) = \int \xi^n W(x,\xi)\,d\xi \text{ — } n\text{阶矩.}\right)$

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 in 扩散方程.