

高等统计物理

说 明

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

§ 7.3 量子相变

§ 7.4 Ising 模型： § 7.4.1 平均场近似

§ 7.4.2 一维伊辛模型的精确解

§ 7.4.3 二维伊辛模型的精确解

§ 7.4.4 1+1 维量子伊辛模型

§ 7.5 重整化群： § 7.5.1 实空间 RG

§ 7.5.2 举例：一维伊辛模型

§ 7.6 数值重整化群和 DMRG 简介：

§ 7.6.1 动量空间 RG；

§ 7.6.2 Wilson's 数值 RG

§ 7.6.3 DMRG 简介

§ 7.7 Kosterlitz-Thouless 相变

第八章 非平衡态统计物理

§ 8.1 引言

§ 8.2 Boltzmann 积分微分方程： § 8.2.1 漂移项的计算；

§ 8.2.1 碰撞项的计算

§ 8.3 H 定理，H 函数和熵

§ 8.4 Boltzmann 方程的应用

§ 8.5 线性响应理论：力学扰动

§ 8.6 线性响应理论：热力学扰动

§ 8.7 涨落现象：热力学量： § 8.7.1 准热力学理论；

§ 8.7.2 高斯分布；

目 录

第一章 回顾热力学

第二章 统计物理基本概念和近独立粒子系统统计物理的回顾

第三章 微正则系综

§ 3.1 经典统计系综

§ 3.2 量子统计系综

§ 3.3 微正则系综

第四章 正则系综

§ 4.1 从微正则系综到正则系综

§ 4.2 热力学量

§ 4.3 能量涨落、热力学极限和经典极限

§ 4.4 应用：非理想气体的状态方程

第五章 巨正则系综

第六章 量子统计 d=1,2,3

§ 6.1 巨正则系综导出玻色统计和费米统计

§ 6.2 量子统计和波函数

§ 6.3 路径积分和量子统计

§ 6.4 任意子、辫子群和其他

§ 6.5 一维统计：与相互作用相关性

第七章 相变、临界现象和重整化群简介

§ 7.1 朗道二级相变理论简介

§ 7.2 临界现象和临界指数

§ 8.7.3 涨落的空间关联

§ 8.8 涨落现象：随机外力和布朗运动：

§ 8.8.1 朗之万方程；

§ 8.8.2 布朗粒子的扩散；

§ 8.8.3 布朗运动中的时间关联

§ 8.8.5 涨落-耗散定理；

§ 8.8.6 布朗运动类似的物理过程：

电路中的热噪声和电压涨落；

§ 8.8.7 散粒噪声

§ 8.9 主方程和福克-普朗克方程：

§ 8.9.1 Master 方程

§ 8.9.2 福克-普朗克方程

第九章 统计物理中计算方法简介

§ 9.1 引言

§ 9.2 分子动力学简介： § 9.2.1 Verlet algorithm

§ 9.2.2 辛算法

§ 9.3 蒙特卡罗方法：

§ 9.3.1 概说

§ 9.3.2 均匀或权重取样

§ 9.3.3 对平衡体系的马尔可夫链取样

§ 9.3.4 重要性取样 Metropolis algorithm

§ 9.3.4 伊辛模型

§ 9.4 相变和蒙特卡罗模拟

§ 9.5 变分蒙特卡罗

§ 9.6 量子蒙特卡罗：

§ 9.6.1 相互作用玻色子，SSE 算法

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

教科书和参考文献

[1] 热力学与统计物理，林宗涵，2006，北京大学出版社

[2] 统计物理学，苏汝铿，2003，高等教育出版社

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

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

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

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

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

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

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

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

(1991).

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

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

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

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

[14] 分子模拟，陈正隆，

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

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

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

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

第一章 四项基本原则

热力学和统计物理研究的是热现象。热力学是热现象的宏观唯象理论。统计物理则研究热现象的微观理论。热力学不管物体是由什么物质组成，不管微观结构，把物质看成连续介质。统计物理则一开始就考虑物质是由大量微观粒子组成，由微观性质出发，结合统计规律，导出宏观性质。以下我们简述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：衡量物体间是否热平衡的物理量称为温度。一切达到热平衡的物体温度相等。

* 定温系数是数值规则叫温标。

* 热力学方程：物体的物理状态由几何参数（V, A, L），力变量（P, S, F），电荷变量（E, P, A, M）和化学变量等描述，温度与这些状态变量之间以函数关系

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

称为物态方程。

* 内能：绝热（与外界没有热量交换）过程中外界对物体做功时物体未吸收热量、初态和终态内能差 $U_2 - U_1 = W_A$ (外界对物体作功绝热)

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

* $C_y = \frac{\partial Q}{\partial T}$ 称为热容，y表示不变量，

$$y = V, \text{定容}, y = P, \text{定压}, y =$$

单位质量的热容称为比热容。

* 内能是态函数， $H = U + PV$ 也是态函数
内能是绝热过程中外界做功的代数和 $\Delta U = W_A$
焓是绝热过程中外界吸热的代数和 $\Delta H = Q$

* 热力学第一定律：对可逆过程， $\Delta U = Q - W$

$$\Delta S = S_f - S_i = \int \frac{dQ}{T}$$

与过程无关。

* 热力学第二定律：

$$\Delta S \geq \int \frac{dQ}{T}$$

熵增加原理。

* 热力学基本方程：第一定律 + 第二定律

$$dU = TdS + \sum F_i d\eta_i, \text{ 例如 } dU = TdS - pdV$$

例如，对 $P-V-T$ 子系

$$dU = TdS - pdV$$

* 自由能： $F = U - TS$

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

$$\text{例如：} dF = -SdT - pdV \quad (\text{等温等压})$$

G : Gibbs 自由能。

$$G = F + PV$$

$$\text{例如：} dG = -SdT + Vdp$$

等温等压过程， G 不变。

Klein
classical
不可能从单一热力学
道，仅之定是麦克斯韦
而产生基础的
不可能把单从低能物理律
与能物理而产生其他新的
物理。

1.2 单相系(单相系)的平衡

* 单相系，顾名思义，就是各部分性质完全一样的物质。

* 单相系的微小可逆过程由热力学基本微分方程描述。根据能变不同，可以有3种表达描述，例如对 $P-V-T$ 子系，有

$$dU = TdS - pdV \quad (S, V) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

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

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

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

* 可以用热力学量：

(1) P, V, T

(2) 上述方程组任两个，但需等向变化。

即各种变化时，膨胀系数、压缩系数、
压缩系数、... 可以用。(晶体学，液体学)

U, S, F, G 等不直接相关。

(3) 应用：理想气体、实际气体、
液体、固体。

(复数) 列如水

1.3 单相系的相变热力学 (单相系)
(成分为恒定)

* 单相系当且仅当单相系(即相同的状态)时才可能
相变，就是整个单相系的性质发生了变化，从一个平
衡态变为另一个平衡态。

* 系统处于某一个相中，就是系统处于热力学平衡中。

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

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

S : 焓变判据的表达。

* $\delta S = 0, \delta^2 S < 0$, 挑出了局部相变极大。真正的
它是几个极大之中最大的那个。其他的极大称为亚稳。

* $\delta S = 0, \delta^2 S = 0$, 这时， $\delta^3 S = 0$ 是保证稳定的
条件。 $\delta^2 S < 0$ 说明系统是否稳定。这样的稳定性
称为临界点。例如气-液相变的临界点。

* 焓判据对子系统，从应用角度，热力学平衡
也可用 (1) 自由能判据，(T, V, N) 不变，自由能极小 $F = F_{\min}$
(2) 高斯基函数判据，(T, P, N) 不变， $G = G_{\min}$
(3) 内能判据：(V, S, N) 不变， $U = U_{\min}$

热力学可变系的平衡判据

* 对单相系，若热力学可变，则内能的基本
微分方程是：(对 $P-V-T$ 子系)

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

$$U - Ts + Pv = \frac{G}{N} \equiv \mu, \text{ 化学势, 1 mol in Gibbs 定义}$$

$$(U = Nu, V = Nv, S = Ns)$$

* 所有的热力学基本微分方程都有 μdN 。

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

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

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

* 所有的判据都考虑了 μdN 这一项。

* 由平衡判据，可以得出热力学平衡的条件，
即状态变量之间关系。例如，热力学判据
可叙述 T 与 P 之间的平衡条件是

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

平行 力平衡 相变平衡 (不发生相变)

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

又例如, 若总粒子数不变, 则 $\delta F = 0$ 等价
得出: $P_1 = P_2, \mu_1 = \mu_2 = 0$: 粒子数不变等价
m代号为0, 例如, 水, 气, 固.

* 由平衡稳定性判据, 可得稳定性条件. 稳定条件往往由一些响应系数给出, 例如, 自由能极值, 稳定度量比值 $C > 0$ 和等温压缩系数
 $k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Rightarrow > 0$. 等.

* 根据相平衡条件, 可以得到相图:

例如, 二相平衡: $\mu^1 = \mu^2, T_1 = T_2, P_1 = P_2 = P$
则 $\mu'(T, P) = \mu^2(T, P)$ (会出 $T-P$ 平面两条曲线),
这就是二相一界线; 若共有三相, $\mu^1 = \mu^2 = \mu^3$
则完全确定了 (T, P) , 这主要是三相共存点,
过三相点 (T, P) 后, 只有一个相是稳定的. 这样
就是临界点. 水 m 相图.

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

* 能力学表明, 等温条件下反应向着 ΔS 方向进行.

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

* 能力学第三定律:

(1) Nernst 定理

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

(3) 不可能通过有限步数使热力学系统逆时序.

1.5 非平衡能力学

* 非平衡能学能力学: (能性即偏离平衡态
不远, 直通小宏观态、微观大区域, 可用
局域平衡近似).

* 保守量恒定律 \Rightarrow 推广的能力学第一定律 (把
小块的能量加起来)

* 对小块, 热力学微分方程仍成立.

* 第二定律, $\Theta = \frac{\partial S}{\partial E}$ 表示小块熵产生率

* 关于相变, 我们以后将详述, 此处就不继续展开.

1.4 相平衡定律: 多元系相平衡和化学平衡

* 多元系就是由同化子 (分子) 组成的系统, 平衡
态数可以是 (T, P, N_1, \dots, N_k) , $(N_1, \dots, N_k) = \sum N_i$.

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

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

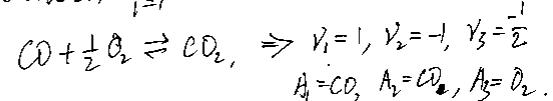
* $(T, P, \sum N_i)$ 为 Gibbs 等式:

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

* 其中只有 $\sum N_i$ 是独立的.

* 若不发生化学反应, 相平行条件可简化写出.

* 发生化学反应, $\sum \nu_i A_i = 0$, 则有



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

* 化学平衡条件是

"+" 为生成物

$$\sum \nu_i \mu_i = 0, " \Rightarrow \text{为反应物}$$

$$R_N \frac{\partial S}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_S + \Theta, \vec{J}_S \text{ 为电流密度}$$

$$\vec{J}_S = \frac{\vec{v}}{T}, \vec{v} \text{ 为速度}, \Theta = \frac{k}{N} (RT)^{-1} \text{ 为一阶项}$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_n = 0, \vec{J}_n \text{ 为密度.}$$

$$n \text{ 为 density. } \vec{J}_n \text{ 为 particle current density.}$$

* 传导过程:

$$(1) 連續 Fourier 定律: \vec{J}_c = -k \nabla T \rightarrow \text{扩散项}$$

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

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

$$\text{一般 } \vec{J} = (J_1, \dots, J_n) \text{ 为能力学场, } \vec{X} = (X_1, \dots, X_n)$$

$$\text{为力, 则 } J_k = \sum_{\lambda} L_{k\lambda} X_{\lambda}, L_{k\lambda} \text{ 为动力系数.}$$

* 能力学第一定律: $L_{k\lambda} = L_{\lambda k}, L$ 为能力学算子

● $\vec{J} = \vec{J}_c + \vec{J}_d + \vec{J}_e$

第二章 统计物理基本概念和近独立

粒子系统统计的根基四旋

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

2.1 微观状态的描述

* 经典：组成宏观物体的基本单元—分子或“粒子”，可以是分子、原子，也可以是质子、自旋等。我们往往称其为“粒子”，用广义坐标 (\vec{r}_1, \vec{p}_1) ($\vec{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$) 描述，单粒子能级 $E = E(\vec{r}, \vec{p})$ 。一个微观态，宏观上 N 个粒子组成—宏观状态，广义坐标表示为 $(q_1, \dots, q_N; p_1, \dots, p_N)$ ， $S = \Omega(N)$ 。~~粒子数~~ 粒子相空间之体积元： $d\omega = d^3r_1 d^3p_1 \dots d^3r_N d^3p_N$ 。
对于 N 个经典粒子—宏观状态，广义坐标表示为 $(q_1, \dots, q_N; p_1, \dots, p_N)$ ， $S = \Omega(N)$ 。~~粒子数~~ 粒子相空间之体积元： $d\omega = d^3r_1 d^3p_1 \dots d^3r_N d^3p_N$ 。
 $\{(q_1, \dots, q_N; p_1, \dots, p_N)\} = \Gamma$ 表示相空间，一个点就代表一个微观状态。

* 不同粒子的统计，造成不同的统计量。⁽¹⁴⁾

2.2 粒子统计中的等几率原理

* 宏观视图是宏观小、微观大，宏观短、微观长，每个宏观态对应了极大数目的微观状态。所以，除了微观运动规律外，统计规律必然作用。这是由宏观系统与外界的作用不可避免及随机性决定的。即由于宏观物理状态—宏观巨观—微观状态在数量上地由几率性相关联。

* 宏观函数相空间量的统计平均值。

* 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之一。

* 对一个孤立系，即 (E, V, N) 固定一系统，最简单、朴素的假设是等几率假设，即称为等几率原理：对于处于平衡态下的子系统，系统有尽可能的微观状态出现的几率相等。

* 可能一微观状态是指与宏观状态 (E, V, N) 相应的微观状态。

* 量子：单粒子量子由一组量子数表示。

即一组可对易的量子数 n_1, n_2, n_3 值描述（本征值可直接，也可是分立）。例如，对自由粒子，~~所有~~ 和动本征值，能本征值与经典一样，都是连续的。但在某一金属中，波函数 $\psi(r) \propto e^{i k r}$ ， k 是离散的， $k = \frac{n\pi}{L}$ ， n 为整数。

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

对于 $3N$ 一维，可以有 $3N$ 量子数，例如 $n_1=0, n_2=1, n_3=2$ 。
 $\vec{n}=(0, \pm 1, \pm 2)$ ， \vec{n} 它都有相同的能级，简并度 $g=4$ 。

* 量子经典对应：量子状态 $\psi \leftrightarrow \Delta\omega = h^2$ 的单粒子。

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

* 三维或以上空间，只有波矢和费米子。

* 在 $d=2, 1$ ，可以有既非波矢、又非费米—玻色。
(ψ 无角动)

* 全同粒子不违反 $3N$ -单粒子对应。^(Pauli原理)

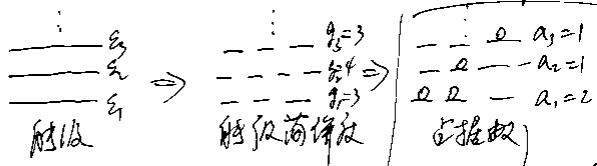
* 如果 ~~粒子~~ 粒子可以“局域化”，则可引射线。如果局域在可区的区域的粒子，在射带中—电子。

2.3 近独立粒子系统的统计物理

* 近独立是指数约间隔很远，且只对斥互相作用不起作用，但对斥子的总能不使贡献忽略。

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

* 对斥性的粒子， $\epsilon_\alpha, \alpha=1, \dots, N$ 是射级能级， ϵ_α 为射级能级—简并度 (recall 在 Γ Box 中的自由粒子)。由于粒子全局性，简并度不重要，重要的是每一个射级上占据的粒子数 a_α 。粒子数简并度 ζ_α 分布如右：



* 对孤立系， (E, V, N) 。

$$\sum \alpha_\alpha = N, \quad \sum \epsilon_\alpha a_\alpha = E$$

* 给定一个能级分布 a_α ，由于射级能级都有多于不同的量子态，一个射级分布可以有不同微状态 $\psi(a_\alpha)$ 与之对应，设 $W(a_\alpha)$ 为对应的微观状态数。由等几率原理， $\psi(a_\alpha)$ 的几率 $P(a_\alpha) \propto W(a_\alpha)$ 。

* 粒子态也有可区分和不可区分，对可区分的，

$$W(\{\alpha_2\}) = \frac{N!}{\prod_{\alpha_2} \alpha_2!} \prod_{\alpha_2} g^{\alpha_2}$$

上式 g^{α_2} 有关联，就是简并度的贡献。而同一因子是在 N 个粒子放在不同盒子中，每个盒子放 α_2 个粒子数。由玻尔兹曼分布，可以得到配分函数，有而此函数，则可求出所有配分函数。这是 Boltzmann 统计力学

* 对 Fermi 子和 Bose 子，它们互不相同的性质仍是不可分离的，要考虑泡利不相容原理和 Pauli 反演。注意是

$$(2Fermion) W_F(\{\alpha_2\}) = \prod_{\alpha_2} \frac{g^{\alpha_2}!}{\alpha_2! (2\alpha_2)!}$$

$$W_B(\{\alpha_2\}) = \prod_{\alpha_2} \frac{(g^{\alpha_2} + \alpha_2 - 1)!}{\alpha_2! (\alpha_2 - 1)!}$$

* 玻尔兹曼分布法导出 Bose 和 Fermi 统计力学

* 通过统计力学的统计物理信息可以推广到一般情况，但玻尔兹曼的推导方式不成立。这就是我做主讲要讲的一部分内容。

任何物理可观测量 \bar{O} 是微观粒子的统计平均值

$$\bar{O} = \int d\Omega \bar{o}(O)$$

* 系统处于某一微观状态（把话说得更清楚点）= 处于该微观状态的系统。（这样理解）

* 处于宏观中的 $\bar{o}(O)$ 与微观状态有关

计算值，即

系统是复数，和研究系统性质完全相同。

彼此独立的处于某一微观状态的粒子组成一集。

3.3.2 利维 (Liouville) 定理

利维定理：系统一率变化（或代表其变化）在运动中不变，即 $\frac{d\bar{o}}{dt} = 0$ 或 $\frac{d\bar{O}}{dt} = 0$ 。

利维定理 ~~→~~ 代表真象守恒 ~~→~~

~~→~~ 代表真象守恒：

$$\frac{\partial \bar{o}}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j}_p = 0, \quad \vec{j}_p = \bar{o} \vec{v}$$

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

~~用利维方程推导~~ ~~→~~ ~~用利维方程推导~~

$$\frac{\partial \bar{o}}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial \bar{o}}{\partial p_i} H_i = 0$$

第三章 微观力学

玻尔兹曼统计、一般理论是经典理论，它适用于任何的宏观系统和系统。统计系综包括微正则、正则和反正则系综，前者是基础，但在二者之间实际计算中更方便。

3.3.1 经典统计系综

经典力学的微观状态是相空间中的一点，它变化遵从正则运动方程

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

$(q_i(t), p_i(t))$ 形成一条相轨迹，称为 (宏观) 演进

$$\begin{array}{c} \frac{d\Omega}{d\tau} = dq_1 \dots dq_s dp_1 \dots dp_s \\ \text{是相体积。} \end{array}$$

设 Γ 为给定初条件下所有可能的微观状态， \tilde{p}_{ik} 为 k 机内微观状态参数，即

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

状态出现主观几率。 $\tilde{g} = \frac{1}{\Gamma}$ 称为几率密度

① 守恒方程

~~用正则运动方程~~ $\frac{\partial \tilde{p}_{ik}}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial \tilde{p}_{ik}}{\partial q_i} (\tilde{p}_i v_i) = 0 \quad (1)$

$$\therefore \frac{d\tilde{p}_{ik}}{dt} = \frac{\partial \tilde{p}_{ik}}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial \tilde{p}_{ik}}{\partial q_i} v_i + \frac{\partial \tilde{p}_{ik}}{\partial p_i} \tilde{p}_i \right) = 0 \quad (A)$$

$$= -\tilde{p}_{ik} \sum_i \left\{ \frac{\partial \tilde{p}_{ik}}{\partial q_i} + \frac{\partial \tilde{p}_{ik}}{\partial p_i} \right\} \quad (\text{正则运动方程})$$

~~正则方程~~ $= -\tilde{p}_{ik} \sum_i \left\{ \frac{\partial H}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\} = 0. \quad (B)$

~~半-正则方程~~ $\frac{\partial \tilde{p}_{ik}}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial \tilde{p}_{ik}}{\partial q_i} H_i = 0. \quad (\text{半-正则方程})$

$$\frac{\partial \tilde{p}_{ik}}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial \tilde{p}_{ik}}{\partial q_i} H_i = 0, \quad \text{或 } \frac{\partial \tilde{p}_{ik}}{\partial t} + \{ \tilde{p}_{ik}, H \} = 0.$$

* 利维定理是相空间代表类密度的运动方程。是力学定律，但它为经典统计提供了依据。

* 假设条件：用量子力学代替经典力学；

② Schrödinger eq. 代替运动方程；

计算 \tilde{p}_{ik} 及 \tilde{p}_{ik} 的变化方程：

$$\tilde{p}(t) = e^{iHt/\hbar} \tilde{p}(0) e^{-iHt/\hbar}$$

$$\tilde{p}(t) = e^{iHt/\hbar} \tilde{p}(0) e^{-iHt/\hbar} + e^{iHt/\hbar} \tilde{p}(0) e^{-iHt/\hbar}$$

$$\tilde{p}(t) = \tilde{p}_0 [H, \tilde{p}_0], \quad \tilde{p}(t) \text{ 不变。}$$

$$\frac{\partial \tilde{p}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [\tilde{p}, H] = 0 \quad \text{即利维方程。}$$

$$\tilde{O} = \sum_n \tilde{p}_n \tilde{O}_n \text{ 和 } \tilde{O} = \text{Tr } \tilde{p} \tilde{O}$$

3.2 量子统计学

(1)

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

对(统计)力学，我们考虑另一系列状态 $|m\rangle$, $m=1, \dots, N$ 有 ρ_m 表示概率，即有 ρ_m 子系统，该子系统为这样， $\rho_m = \sum_n p_n$ 是一子系统的概率。 $\sum_m p_m = 1$ 。这样， ρ_m 是子系统的统计平均值为

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

- * 伎俩矩阵(或密度矩阵)

$$\hat{\rho} = \sum_n |n\rangle \langle n|. |n\rangle$$
 是一基波矢量。

$$\langle i|j \rangle = \delta_{ij}, \quad \hat{\rho}$$
 和 A 的矩阵元是

$$\langle i|\hat{\rho}|j \rangle = \langle i|\hat{1}|j \rangle = \sum_n \langle i|n \rangle \langle n|j \rangle$$

$$A_{ij} = \langle i|A|j \rangle. \quad \rho_m \quad \bar{A} = \sum_n \rho_n \langle n|A|n \rangle = \sum_i \sum_j \rho_i \langle i|j \rangle A_{ij}$$

$$\sum_i \rho_i A_{ii} = \text{Tr}(\hat{\rho} A), \quad \text{Tr} \hat{\rho} = 1.$$

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。遵循原理 $\frac{dp}{dt} = 0$ ，若平行于物理量不随时间变，则要求 $\frac{dp}{dt} = 0$ 为必要条件。即在一条相轨迹内， p 有常数，或在一条相直道(即一条相道中所有点)内有常数。但这不能保证 (E, N, V) 相道中 p 相同。微正则系综的基本假设是， $\hat{H}(q, p) = E$ 时 $p = \text{Const}$. $H \neq E$ 时， $p = 0$ 。若将 E 严格为零做很困难，量子力学理论是

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

$$\lim_{\Delta E \rightarrow 0} C \int_{E-E}^E dp = 1, \quad \bar{D}(E, p) = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} C \int_{E-E}^E 0 dp.$$

- * 历史论：几率原理或微正则系综意味着只要时间足够长， (E, N, V) 对应的微观状态都可能出现。即历史论。但这个历史论是由于假设它存在，宏观上不违反与外界一起作用的假设而不能由其决定的，即不能根据微观状态的历史论。

* $\hat{\rho}_m$ 的推导

$|n\rangle$ 满足 Schrödinger eq.

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

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

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

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

($\hat{\rho}_m$ Heisenberg eq.)

* 费米玻色子系综：① 加于一个周期

$$\textcircled{1} \quad \rho_{n,m} = \begin{cases} C, & E_n = E \\ 0, & E_n \neq E, \end{cases} \quad n \otimes \text{费米子的状态}$$

即若 E_n 相同为 E ， $\rho_{n,m}$ 为该几率为 C ，否则为0。

$$(\text{由 } \sum_n \rho_{n,m} = C (\sum_n \rho_1) = 1)$$

($\cancel{\text{若 } E_n \neq E, \rho_{n,m} = 0}$). 全

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{若 } E_n = E \\ \text{且 } \sum_n \rho_{n,m} = 1 \end{array} \right\} \quad N(E, V, N) = \left(\sum_n \frac{1}{(E_n - E)} \right)^N, \quad \text{且} \\ C = \frac{1}{N(E, V, N)}.$$

注意：若 E 相等

3.4 微正则系综中宏观可观测

经典：

$$\bar{A} = \int A(q, p) \rho dq dp$$

$$\Rightarrow \bar{A} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^3} \int_{E \leq H \leq E + \Delta E} A dq dp$$

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

第6章 正则系综

3.4.1 从微正则系综到正则系综

正则系综是指导子态与大量源接触达到平衡系综， (T, V, N) 固定，大量源提供额外的温度。

① A 代表正则系综中的分子，B 代表大量源。

令 $A+B$ 是一个新系统 ($E_{\text{总}} = E_A + E_B$, $N_{\text{总}} = N_A + N_B$)。

若 A 和 B 在相互作用忽略时 $E_{\text{总}} = E_A + E_B$ 。设 $S(E)$ 为 $A+B$ 的总吉布斯，当 A 处于某一状态， B 可处于 $S_B(E_A)$ 状态。 $\therefore A$ 子系统处于状态 $e^{S_B(E_A)}$

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

E_A 对 E_A 偏离小的能量重要。由 $E_A < E_B$, $E_A < E_{\text{总}}$ 在稳定性。 B 是体积活度，我们用一个自由子系统来代替它。由上式得

$S_B(E_A) \sim (E_A - E)^M$, $M \sim O(n) \sim O(N)$ 。
由于 M 很大， $E_A^M (1 - \frac{E_A}{E})^M = E_A^M (1 - \frac{E_A}{E_{\text{总}}} + \dots)$
二项式展开把 E_A 视为常数。

内能

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3.4.3 热力学函数、热力学极限和经典极限
(在统计力学中，温度用能量表示。
物理性质，以 E 与 \bar{E} 为度量。或方均根。相对
而言， $(\bar{E}-E)/\bar{E}^2$ 或 $\sqrt{(\bar{E}-E)/\bar{E}}$)

统计物理学

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

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

这时，可以将 $O(\frac{E_A^2}{E_{\text{总}}^2})$ 忽略不计。令 P_{A^n}

对 N_B 作同样处理。这样我们得到

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

$$\approx \frac{\partial \ln Z}{\partial E} e^{-\beta E} \triangleq \frac{1}{Z} e^{-\beta E}$$

其中 $\beta = \frac{\partial \ln Z}{\partial E}$ ，即大量源温度，从而得

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

$E_A = E_n$, Z_n 就是正则子系综配分函数。

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

3.4.2 直力场

$$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}$$

$$\bar{E} = \frac{\text{Tr}(A e^{-\beta H})}{Z} = \frac{1}{Z} \sum_n \frac{10^{-23} \text{ eV} \cdot C \cdot M_e}{J \cdot s \cdot C \cdot m^3} \cdot \frac{10^{30} \text{ kg}}{m^3} \cdot \frac{10^3 \text{ K}}{K}$$

$$\bar{E} = \sum_n A_n P_n = \frac{1}{Z} \sum_n \langle n | A | n \rangle e^{-\beta E_n} \rightarrow$$

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

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

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

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

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

• 热力学极限

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

$$\propto T, \quad \therefore \frac{\sqrt{k_B C_V T N}}{AT \cdot N} \propto \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

* 热力学极限是 $N, V \rightarrow \infty$ ，但子系综

密度不变： $n = \frac{N}{V}$ 固定

* 子系综的贡献对总结果， $\Delta E = E_n - E_{n+1} \ll k_B T$ 时，可用经典力学。

$$\text{这时：} \quad Z_n = \frac{1}{N! h^3} \int d\Omega e^{-\beta H(E, \Omega)}$$

$$\bar{A} = \frac{1}{N! h^3} \int (d\Omega) A e^{-\beta H}$$

3.4.4 应用：非理想气体的状志方程

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

$$\phi_{ij} = \phi(r_i - r_j) \stackrel{\text{近似}}{=} r_i + r_j \sim r_i + r_j$$

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

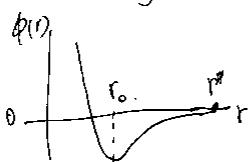
$$(d\Omega) = \frac{1}{N! V^N} \int d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N d\vec{p}_1 \cdots d\vec{p}_N$$

对运动积分非常简单， \rightarrow 考虑体积元。

$$Z_N = \frac{1}{N! V^N} Q_N(\beta, V), \quad V \text{ 是恒定的。}$$

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

是位形函数的乘积。对理想气体， $\phi_{ij} \rightarrow 0$, $Q_N = V^N$ 。
我们假设 ϕ_{ij} 是短程的，(即 $r_{ij} < r_0$)



γ^* 表示 $\sim 10^{-8} \text{ cm} \sim 0.1 \text{ nm}$

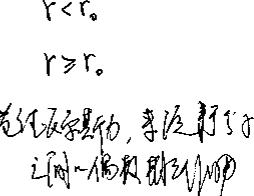
$$\begin{cases} \bar{\phi}_{ij} = e^{-\beta \phi_{ij}} & \\ f(r) \Rightarrow \begin{cases} 1, r \rightarrow 0, (\phi \rightarrow \infty) \\ 0, r > r^*, (\phi \rightarrow 0) \end{cases} & r > r^*, \text{ 为简并状态} \end{cases}$$

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

$$B_z = -\frac{N}{2} \int d\vec{r} f(r) \quad \text{即 } B_z = \text{维里系数}$$

(固) 利用势能

$$\phi(r) = \begin{cases} +\infty & r < r_0 \\ -b_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 & r \geq r_0 \end{cases}$$



$$B_z = -\frac{N}{2} \int_0^{r_0} (e^{-\phi(r)/k_B T} - 1) 4\pi r^2 dr$$

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

(因 $\phi \ll k_B T$)

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

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

$$\Rightarrow \left(p + \frac{Na}{V} \right) (V - Nb) = Nk_B T$$

方程解得

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

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

而 $f_{ij} = \frac{1}{V} \sum_{ij} f_{ij}$

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

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

作积分变换 $\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 = \vec{r}$, $\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 = \theta$.

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

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

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

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

$$\approx N \ln V + \frac{N^2}{2V} \int d\vec{r} f(r) \quad \text{根据分子量} \quad M$$

$Z_C(T)$,

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

3.5 理想气体

与实际气体类似，温度同时变化系数相同

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

$$P_A = P_{A,T} = \frac{S_B(N+N_A, E_T - E_A)}{S(N, E_T)}$$

$$= \frac{1}{S(N, E_T)} e^{\ln S_B(N+N_A, E_T - E_A)}$$

$$= \frac{S_B(N, E)}{S(N, E_T)} e^{-\frac{\partial \ln S_B(N, E)}{\partial N_A} N_A - \frac{\partial \ln S_B(N, E)}{\partial E_T} E_A}$$

$$= \frac{1}{S(N, E)} e^{\ln S_A - \beta E_A}$$

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

$$P_{MN} = \frac{1}{S(N, E)} e^{-\beta(E_N - MN)}$$

$$\text{由 1/2-1/2 律, } \sum_{M=0}^N \sum_{N=M}^N P_{MN} = 1$$

$$\Rightarrow Z_G = \sum_{M=0}^N e^{\beta MN} \sum_{N=M}^N e^{-\beta E_N}$$

$$= \sum_{N=0}^N e^{\beta MN} Z_N = T \cdot e^{-\beta(H - MN)}$$

* 直接导致泡利不相容原理中最常用。

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

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

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

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

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

$$(\lambda = -\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta})$$

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

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

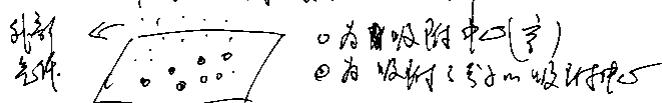
* 能级和粒子数随 N 变化 $\sim \frac{1}{N^2}$

* 经典极限

$$Z_N = \sum_i e^{-\epsilon_i / k_B T} Z_i$$

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

* 应用举例：固体表面的吸附率



考虑后， $\mu = \frac{1}{2} k_B T \ln \frac{N}{N_0}$ ，设基态为零能级， ϵ_0 。

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

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

↑↑↑, ↑↑↑; ↑↑↑, ↑↑↑.

简并分支

1. 用巨正则系统计算准分子的理想气体，一维问题。

2. 参见 8.9, 8.10, 8.12

$$\theta = \frac{\bar{N}}{N_0} = \frac{\text{被吸收分子平均数}}{\text{总分子数}}$$

根据部分数即分子密度， \bar{N} 与部分数会达到平衡
 $N \rightarrow \bar{N}$. (T, μ, V) 不变，设分子被吸收时在能级 $-\epsilon_0$ ， $R_1 E_N = -N \epsilon_0$.

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

n 表示 N 分子占据 n 能级时的分子数
 \downarrow 对应于指定状态，这样状态一定有

$$\frac{N_0!}{N! (N_0-N)!}, \text{且能级相等.}$$

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

$$Z_G = \sum_{N=0}^{N_0} \frac{N_0!}{N! (N_0-N)!} e^{\beta(\mu + \epsilon_0) N}$$

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

$$\bar{N} = -\frac{\partial}{\partial \lambda} \ln Z_G = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_G \Big|_T$$

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

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

奇偶量子统计 $-d=3, 2, 1$.

这里，我们讨论量子统计。对 $d=3$ ，量子数解 either bosons or fermions. 对 $d=2$ ， \exists us & Anyons.
 $d=1$ ，统计性质依赖于相位 \oint .

§ 6.1 用巨正则系统计出 Bose 和 Fermi 统计

$$Z_G = \sum_{N=0}^{N_0} \sum_{\substack{\text{S} \\ \text{S} \in \text{S}(\text{N total})}} e^{-\lambda N - \beta E_{NS}}$$

S 为基态

规定 $E_{N_{S1}} = E_{N_{S2}} = \dots = E_N$ 时， $\sum_{\text{S}} \rightarrow \sum_{E_N}$

$$Z_G = \sum_{N=0}^{N_0} \sum_{E_N} \sum_{\substack{\text{S} \\ \text{S} \in \text{S}(E_N)}} e^{-\lambda N - \beta E_{NS}}$$

对自由能 F , $E_N = \sum_x a_x \epsilon_x$, $N = \sum_x a_x$

$\{a_x\}$ 是一个非负整数分布.

$$Z_G = \sum_{N=0}^{N_0} \sum_{E_N} \sum_{\substack{\text{S} \\ \sum_x a_x \epsilon_x = E_N}} e^{-\lambda N - \beta \sum_x a_x \epsilon_x}$$

$$= \sum_{\substack{\{a_x\} \\ \sum_x a_x \epsilon_x = E_N}} W(\{a_x\}) e^{-\sum_x (\lambda + \beta \epsilon_x) a_x}$$

即 $\{a_x\}$ 代表了所有可能分布 (各种可能的
 各种状态).

对易子

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

对称性

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\therefore Z_\alpha = \prod_\lambda (1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_\lambda})^{\alpha_\lambda}.$$

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

对易子, 由 3 Pauli 1/2 1/2

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots) = 0.$$

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

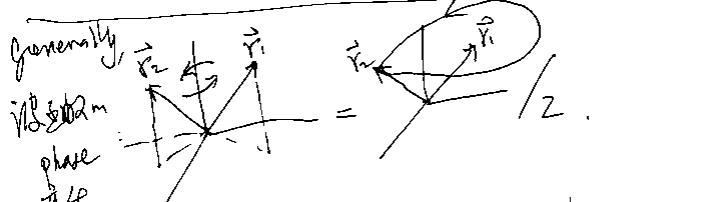
$$\text{即 } \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = -\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1, \dots), \text{ 且 } \alpha_{12} = \pm \frac{\pi}{2} \quad = \pi \pm \frac{2}{3}\pi$$

对 Boson:

$$\lim_{\vec{r}_1 \rightarrow \vec{r}_2} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = 0 \quad \text{不通过零点}$$

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

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



在传播空间, \vec{r}_1 绕 \vec{r}_2 转一周没有衍射

障碍, 1/2 和 1/2 的角频率, 既有 phase

$$e^{ikr} = e^{i2\pi n} \Rightarrow n = \text{odd, fermion} \quad \text{三能级上下的}$$

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

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

* 找 \bar{Z}_α (对称子的单粒子分布)

$$\bar{Z}_\alpha = \sum_N \sum_m a_\alpha q_{mn}$$

$$= \frac{1}{Z_\alpha} \sum_{\lambda \neq \lambda'} a_\lambda \left(\sum_{\alpha_\lambda} a_\lambda W_\lambda e^{-(\alpha + \beta \epsilon_\lambda) \alpha_\lambda} \right)$$

$$\cdot \prod_{\lambda \neq \lambda'} (\bar{Z}_\lambda)$$

$$= \frac{1}{Z_\alpha} \sum_{\alpha_\lambda} a_\lambda W_\lambda (e^{-(\alpha + \beta \epsilon_\lambda) \alpha_\lambda})$$

$$= -\frac{1}{Z_\alpha} \frac{\partial}{\partial \alpha} \bar{Z}_\lambda = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \bar{Z}_\lambda.$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \alpha} (\pm g_\lambda \ln (1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_\lambda}))$$

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

§ 6.2 算符 (统计和波函数) (Feynman)

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

我们交换 \vec{r}_1, \vec{r}_2 的坐标, 根据对称性得 n 项的

$$|\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2 = |\psi(\vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2.$$

互-对称

$$\circlearrowleft \neq Q \cdot \neq \circlearrowright, \dots$$

16.8m

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \propto (z_1 - z_2)^2, \quad z_1 \text{ 和 } z_2 \text{ 交换} \\ \Rightarrow (z_2 - z_1)^2 = (-1)^4 (z_1 - z_2)^2. \quad \text{有 } \pm 1 \text{ 的 phase}$$

phase $\propto e^{i\alpha \pi}$. 7 个将详细讨论,

(互称 to anyon, 7 页末) .

互-反对称

$$\overline{\begin{array}{c} 1 \\ 2 \end{array}}$$

二重束缚态只能通过反对称, \therefore 一个能级
n 重束缚态与另一个能级的束缚态, ~~或~~ 我们
也将简单化一下吧。

§ 6.3 热力学与统计学 (3)
对称子系, 定义矩阵
 $\rho = \frac{e^{-\beta H}}{Tr e^{-\beta H}}$. $\rho(B)$ 是温度的函数.

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

$$-\frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\tilde{\rho}_{ij}) = \begin{pmatrix} -\frac{\partial}{\partial \beta} \delta_{ij} e^{-\beta E_i} \\ = (E_i \tilde{\rho}_{ij}) = H \tilde{\rho}. \end{pmatrix}$$

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

这是特征方程. 在任何状态都成立时, 在热力学系

$$-\frac{\partial \tilde{\rho}(xx'; \beta)}{\partial \beta} = H_x \tilde{\rho}(xx'; \beta).$$

$$\tilde{\rho}(xx'; 0) = \delta(x-x').$$

Formally: ~~$\tilde{\rho} = e^{-\beta H}$~~ $\tilde{\rho} = e^{-\beta H}$ redefine: $u = \beta \hbar$.

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

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

由 $(\tilde{\rho})$ 的物理意义, $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$,

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

$$\rho(x, x'; u) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int \frac{dx_1}{\sqrt{2\pi\hbar\varepsilon}} \cdots \frac{dx_m}{\sqrt{2\pi\hbar\varepsilon}} e^{-\frac{m\varepsilon}{2\hbar} [(x-x_1)^2 + \cdots + (x-x_m)^2]}$$

$$\cdot e^{-\frac{m\varepsilon}{2\hbar} \left[\frac{(x-x_1)^2}{\varepsilon} + \cdots + \frac{(x-x_m)^2}{\varepsilon} \right]} \cdot \frac{x_1-x_{i-1}}{\varepsilon} \rightarrow \frac{dx_i(\varepsilon)}{\varepsilon} = \dot{x}_i(\varepsilon)$$

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

$$\text{其中 } S = \int_0^u dt L(t), \quad L(t) = \frac{m}{2} (\dot{x}(t))^2$$

$$Z = Tr \rho, \text{ 热力学量}$$

$$Z = \int dx \rho(x, x) = \int_{x(0)=x}^{x(u)=x} \mathcal{D}x e^{-\int_0^u dt L}$$

在对任何相空间子流形时, 对正则子流

$$Z_\alpha = \int \mathcal{D}x(x) e^{-S_\alpha}, \quad S_\alpha = S - \mu N.$$

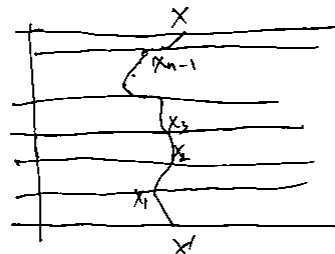
$$[\hbar \beta] = [t], \text{ 于是 } \hbar u = \hbar \varepsilon$$

$$\rho(u) = e^{-H \hbar t} e^{-H \hbar t} \cdots e^{-H \hbar t}$$

$$= \rho_0 \rho_1 \cdots \rho_n.$$

坐标表示:

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



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

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

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

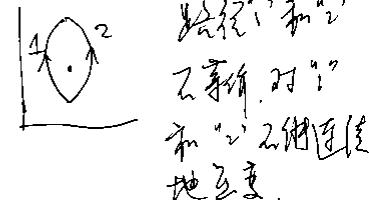
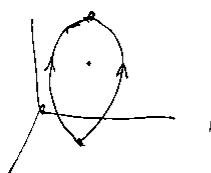
$$\mathcal{D}x(u) \quad \Phi[x(u)] = \lim_{n \rightarrow \infty} dx_1 \cdots dx_{n-1}.$$

6.4 传播子、解方程和基态: $d=2$.

partition function ρ 从 $t \rightarrow it$, 把热力学平均值转化为时间平均值.

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

$\Phi[x]$ 对所有可能的路径积分. 在 i 之前, 任何路径对真实概率是无关的. 但在 i 之后



$$\therefore \mathcal{D}x \rightarrow \mathcal{D}\Phi[x] \mathcal{D}X_K$$

后于 i 的部分有路径都可以连续互换. 以 x 表示在 i 之前的所有路径的平均值.

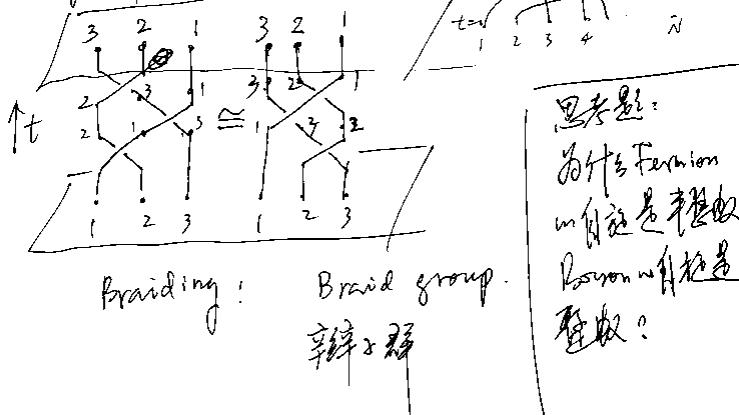


-(三) =(四) →(五) ..

(46)

但沒有這些理由這沒有 $\Psi(2)$ 和 $\Psi(3)$. ④
 當分子告訴你 $\Psi(2)$ 是一子波，但 $\Psi(3)$ 是
 你連中子波和反子波之和 $\Psi(1)$ 在一 phase
 factor, $\text{op } |\Psi(1)| = 1$. ④

若二維空間有 N 個點，則記 R^{2N} 為 $\{x_1, \dots, x_N\} = M_N$ 。是二維空間，是多維空間，有很多
和平滿足 $t=t$ 。
 $\begin{matrix} 3 & 2 & 1 & 3 & 2 & 1 \\ t=t & & & & & \end{matrix}$



Braiding : Braid group

辛亥年
仲夏

日志

为什么 Fermions
的自旋是半整数
Reason is
整数？

对 N 有 $\pi_1(N) \cong B_N(\mathbb{R}^2)$. 且 $\pi_1(B_N(\mathbb{R}^2)) \cong \langle \text{monabelian group} \rangle$
 $\Rightarrow \pi_1(N) \cong \langle \text{monabelian group} \rangle$. 且 $\pi_1(N) \cong \langle \text{braiding group} \rangle$,
 记 σ_i 是 $x_i \leftrightarrow x_{i+1}$ 的对换, 且左乘 σ_i
 且右乘 σ_i^{-1} : $\begin{array}{c} \cup \\ x_i \quad x_{i+1} \end{array} = \sigma_i, \quad \sigma_i^{-1} = \begin{array}{c} \cup \\ x_{i+1} \quad x_i \end{array}$

$$x_i \quad k_{i+1} = \sigma_i \quad \sigma_i^{-1} = I_i = \sigma_i G_i^{-1} = \sigma_i^{-1} \sigma_i$$

6.2 三月寒~11月霜

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

1

非abelian group
但一族是abelian
Abelian 三族
 \Rightarrow 有 2 族 是 abelian

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

这就是一个群对群的高维~几何学了。没

$\phi_\theta(\sigma_i)$ 是生成 2^m -维表示. $\phi_\theta(\sigma_i) = e^{-i\theta}$
 相应群子群是子. ($0 \leq \theta < 2\pi$). 当 $\theta=0$, \Rightarrow Bone
 行列, 当 $\theta=\pi$, \Rightarrow Fermi 行列. $\theta = \pi/2$ 时.
 由此(3)得.

现在来看引申泛化的皮毛的叙述。

你沒有 travelling 請,

$$\Psi(r,t) = \int d\mathbf{r}' K^{(0)}(r,t'; r') \Psi(r',t).$$

这 $\Phi(r^a)$ = $\exp\left\{-i\frac{\theta}{\pi}\left(\int_{r^a}^{r^b} d\left(\sum_i \phi_{ij}\right)\right)\right\} \Psi(r^b)$, ④
 表示 braiding ϕ_1 与 ϕ_m 的连接，(r^a 是 ϕ_1 的值，
 在 ~~由~~ $t=0$ 时) ⑤, 由

$$\hat{\Phi}(r', t) = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' K(r', r') \hat{\phi}(r')$$

[包括从 $t \rightarrow t + \Delta t$ 时的 braiding 算符。]

舊約全書

$$\hat{\Psi}(r,t) = \prod_{i,j} \frac{(z_i - z_j)^{1/4}}{\|z_i - z_j\|^{1/8}} \Psi(z, t).$$

$$= \prod_{j<1} (z_i - z_j)^{\alpha_j} f(z_i, t). \quad \text{其中 } f \text{ 是}$$

即④的角流出(设计参数).

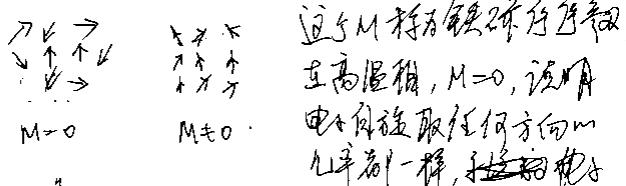
例 3. 由 $\psi(r, t)$ 算 $\psi(r', t')$ 时，
 $\psi(r, t)$ 是单值的
 $\psi(r', t')$ 也是单值的
 $\psi(r', t') = \int_{M_N} dr' K(r', t'; r, t) \psi(r, t).$

$$\tilde{\Psi}(t, t) = \exp\left(-i\frac{\theta}{\hbar}\right) \int_{-r}^{r_0} d(\xi/\phi(t)) \Psi(\xi, t)$$

§7.1 朗道二级相变理论简介

朗道建立描述二级相变的物理理论，引入了一个重要概念：序参量和对称性破缺。

序参量是用于区分两个相的不同物理量，例如，在不同相物质中，有唯磁相和铁磁相。在高温时，~~电子~~每个电子的自旋取向在空间是随机的，作为其平均值的物理量，序参量 $M=0$ 。随着温度降低，由于电子之间的皮耳逊交互作用，铁磁物质中的电子自旋趋于同向，平均来说 $M \neq 0$ 。 $M=0$ 时 $M^2 = 0$ 但是这就是临界温度 T_c 。



自旋有“统计不变化”（自旋 $SU(2)$ 不变化）而在低温， $M \neq 0$ 表明电子自旋趋向取向某一个方向，“统计不变化”破坏了铁磁序参量对称性破缺。降温引起 $M \neq 0$ 是电子之间相互作用造成的，不是

朗道理论要先建立自由能互换原则
近似序参量展开，进而得出序参量对称性破缺的依赖。林恩哥书中举了 $H=0$ 时 M 的例子。请看底下的。这里再举一个超导的例子，即所谓 GL 理论。超导体的 Gibbs 自由能为序参量（电极化率 χ ）的函数，至临界点 $g_s(\chi=0) = g_n$ 。 $g_n = f - \frac{A}{2}$ 是正常态 Gibbs free energy. 展开 $g_s(\chi)$

$$g_s(\chi) = g_n + A|\chi|^2 + \frac{B}{2}|\chi|^4 + \dots \quad (\text{强关联})$$

当 $T < T_c$ ， $g_s < g_n$ ， $\therefore A(T) < 0$ ，($\nabla \chi(T_c)=0$)， \therefore

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

$B(T)$ 是 $|\chi|^4$ 的系数， $\therefore B$ 为 const. 即常数。

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

~~在~~物理上，需求自由能极小。

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

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

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

固液相变 平移不变性 DLRO

液体-液晶 旋转不变性 定度的各向异性

超导-金属 基态波函数恒 $|M| = |M_0|$ $|M_0|^2$
波色子起旋 $K=0$ 子波函数恒 ODLRO

~~液体-玻璃~~ ~~零维~~

二元固体 (CuZn)
固相 液相 w_1, w_2

$$\frac{w_1 - w_2}{w_1 + w_2}, \frac{w_1 w_2}{w_1 + w_2}$$

也有一些不是二级相变，但“序参量”概念仍可用的例子：(体积突变)

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

超导-金属相变 一级相变， $(\text{超导电荷})^2 / (电荷转移)$

理想波色子起旋 二级相变 $K=0$ ~~波色子密度~~

$$\theta-\text{项}, g_s - g_n = \mu_0 H_c^2(\tau)/2,$$

\therefore 在 T_c 附近

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

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

GL 理论起源于 Landau 里的一篇文章，假设序参量 $|\chi| = \chi_s$ 有空间分布，这样， g_s 也有空间分布，

$$g_s = g_n + A|\chi|^2 + \frac{B}{2}|\chi|^4 + \frac{1}{2m\omega} [(-i\hbar\nabla\chi)]^2$$

这是 Gibbs 自由能为

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

$$\frac{\delta G_s}{\delta \chi^*} = 0 \Rightarrow \begin{cases} A\chi + B\chi^2 + \frac{1}{2m\omega} \nabla^2 \chi = 0 \\ \nabla \cdot \chi = 0 \end{cases} \quad (\text{立柱式}).$$

GL 方程。一个简单应用 序参量的相变
考虑弱场 $|A\chi| \ll |\nabla\chi|$ ，RLL 和立柱 GL 方程中忽略 A ，而写成 $\chi = \chi_0(r) = \frac{B}{B_c} r$ 很简单。定义 $f = \frac{\chi}{\chi_0}$ ，取 $f^* = f$ ，则

(b) 美丽插图, 1

(b)

⑤ 平均场论的美丽插图指的
decay 美丽插图是正确的。正确的结果是

$$G(k) \sim k^{-d+2-\eta} \quad \text{d是空间维数}$$

则对于 k

$$G(k) \sim k^{-2+\eta} \quad G(k) \propto \int dk' G(k') e^{ik'k}$$

这些临界指数都在实验上可测，但由于临界附近时间很长，通过达到平衡所需时间很长（临界慢化），测量精度不高（见教材书 p480）。但分析这些结果发现，不同指数之间存在一定的关系，称为标度律

$$\begin{aligned} & \alpha + 2\beta + \gamma = 2 \\ & \gamma = \beta(2-\eta) \\ & \gamma = \eta(2-\eta) \\ & \nu d = 2 - \alpha \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \text{由临界指数} \\ \text{4个分支} \\ \text{2个独立} \end{array} \right.$$

2.3 磁相变 ~~和临界现象~~

量子相变是指 $T=0$ 时，系统 $|B\rangle$ 相之间由于某一个参数的变化引起相变。对于有限系统，设 $H(g)$ 为哈密顿， g 是 coupling constant，一般来说， $E(g)$ 是 g 的平滑函数，不会发生相变。有一种情况可能： $H = H_0 + gH_1$, $[H_0, H_1] = 0$ 。这时， H_0 和 H_1 同时对角化，有 $|B\rangle$ 衍生基底。
 $E_n = E_n^{(0)} + gE_n^{(1)}$ 。

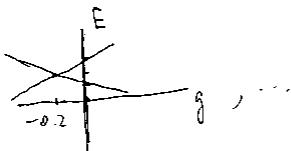
$$E_0 = E_0^{(0)} + gE_0^{(1)}, E_1 = E_1^{(0)} + gE_1^{(1)} \quad \text{若且 } g > 0$$

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

例如：

$$E_1 = 2 + g^3$$

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



level crossing
一级相变

这些关系是经典和微观的平均值。
具有一定的普遍性：(普遍性假设)

系统临界行为由二重决定：空间维数 d 和序参量维数 n 。具有相同 d 和 n 的系统属于同一类。具有相同的临界行为。~~无指派~~

* 一个子族序参量可以是宏观、微观和短程。如单色光散射， $n=1$ ，复数 $n=2$ ，三维 $n=3$ 。

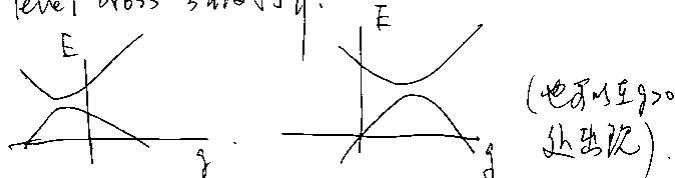
$n=1$ ，气液相变中的密度差，二重子中的极化率。

$n=2$ ，平面自旋模型 (XY 模型)，起层、起钟山、超流起层波函数。

$n=3$ ，海森堡模型中的磁化强度矢量。

* 基本性情态的物理原因是临界点的兰斯拉夫云状态。这时，~~该~~ 描述粒子和其他特征 ~~的~~ 属性，例如 (lattice spacing, 相邻两力距离及彼此细节，(晶格长周期性) 和石墨烯，被多层石墨烯所分散掉。

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



在 infinite lattice 系统，有可能出现两种情况，(i) 简单 level crossing。它们打开 m gap 无限接近于零。这把系统相变。至相变前，correlation function 会有延展性不同。

由此我们看到，级相变发生至隙隙 $\Delta \rightarrow 0$ 或者 E_{n+1} 之数发至 gapless。即

$$\Delta \sim J(g-g_c)^{\alpha} \quad (\text{若 } T \gg g).$$

J 是 non-universal，故此 ~~只~~ 依赖于常数。

($g \rightarrow g_c^{\infty}$ 时不问不一样)。

类似地，也有对应 correlation length ζ

$$\zeta \sim J(g-g_c)^{-\beta},$$

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

§7.4.2 一维伊辛模型的精确解.

(平衡态时是否用周期性边界)

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

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

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

$$\text{定2 } (V_1)_{\sigma_i \sigma_j} = \exp(K \sigma_i \sigma_j) \quad (\sigma_i = \pm 1) \\ (V_1)_{\sigma_i \sigma_j} = \exp(B \sigma_i) \delta_{\sigma_i \sigma_j} \quad (\sigma_j = \pm 1) \\ V_1 = \begin{pmatrix} \exp K & \exp(-K) \\ \exp(+K) & \exp(-K) \end{pmatrix}, \quad V_2 = \begin{pmatrix} \exp B & 0 \\ 0 & \exp(-B) \end{pmatrix}.$$

$$\Sigma = \prod_{\sigma_1, \dots, \sigma_N} (V_1)_{\sigma_1 \sigma_1'} (V_1)_{\sigma_2 \sigma_2'} \dots (V_1)_{\sigma_N \sigma_N'} (V_1)_{\sigma_N \sigma_1'} \\ = \text{Tr}(V_2 V_1 \dots V_2 V_1) = \text{Tr}(V_2 V_1)^N \quad \boxed{\text{PBC}} \\ = \text{Tr}(V_1^k V_2 V_1^k)^N = \text{Tr}(V^N).$$

§7.4.3 二维伊辛模型.

二维Ising model 在 PBC, $h=0$ 时有严格解.

对简单格子, 可以用转移矩阵法求解. 方法是先解一条链, 然后再看耦合. 当 $h=0$, 一维的解被分解

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

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

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

$$\therefore \exp(a \sigma_x) = I \cosh a + \sigma_x \sinh a$$

现在要把 V 写成一个单 spin 形式.

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

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

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

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

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

$$\text{其中 } V = \begin{pmatrix} \exp(K+B) & \exp(-K) \\ \exp(-K) & \exp(K+B) \end{pmatrix}. \quad \text{(11)}$$

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

$$\therefore \text{Tr } V^N = \text{Tr} \left[\left(\lambda_+ \lambda_- \right)^N \right] = \lambda_+^N + \lambda_-^N \\ = \lambda_+^N (1 + \left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+} \right)^N) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \lambda_+^N$$

$$\therefore f = F/N = -\frac{1}{N} \ln \frac{\Sigma}{2} = -\beta^{-1} \ln \lambda_+ \\ (\text{free energy per spin})$$

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

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

$\xrightarrow{T \rightarrow 0}$ ∵ ∴ 不存在磁矩没有相变.

(而在热力学下, $T_c = \frac{2J}{k_B} \neq 0$. ∵ 存在)

至一临界点.

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

∴ $T_c = 0$. 这时, 没有通常 critical exponents

in 定2. 见 Pathria 在书里讨论.

习题 § 7.4.2

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

第一部分式为 $\prod_j V_1(j, m)$,

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

$$\text{第二部分式 } e^{\frac{N}{2} \sum_j K_2 \sum_m \sigma_{m,j}^3 \sigma_{m+1,j}^3} = V_2(m) \quad \text{for } \frac{N}{2} \text{ PPs.}$$

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

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

V 的形式为:

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

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

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

$$\{ C_j^+, C_j^- \} = \delta_{jj}, \text{ 其他 } 0 - 1.$$

Jordan-Wigner 变换. $C^+ C = \sigma_0 + \sigma_z$

$$\text{例題}: \tilde{C}_j = \left[\exp\left(\beta h \sum_{k=1}^{M-1} C_k^+ C_k^- \right) \right] C_j$$

$$C_j^- = [\quad] C_j^+$$

~~由上式得~~, $(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z) \rightarrow (\tilde{\sigma}_x, \tilde{\sigma}_y, \tilde{\sigma}_z)$

不改变 pauli matrix 且为 $\tilde{\sigma}_z$. ∵ $\tilde{\sigma}_z$ 为常数.

∴ 在 V_1 和 V_2 中只作 $\tilde{\sigma}_z$ 的修正. $\tilde{\sigma}_x \tilde{\sigma}_y = i \tilde{\sigma}_z$.

$$\text{这样}, V_1 = (\sinh 2k)^{\frac{M}{2}} \exp \left[-2k \sum_j (\tilde{\sigma}_j + \sigma_j - \frac{1}{2}) \right]$$

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

至 V_2 , $\sigma_z \rightarrow \tilde{\sigma}_z = \sigma_0 + \sigma_-$, 得修正项.

$$V_2 = \exp \left[k \sum_{j=1}^M (C_j^+ C_j) (C_{j+1}^+ C_{j+1}) \right]$$

$$- (-1)^M (C_1^+ C_1) (C_M^+ C_M)$$

$$\hat{N} = \sum_{k=1}^M C_k^+ C_k$$

V_1, V_2 之差为自由度的修正. 为 \pm 角度.

§7.4.4 1+1 维 Ising model. (1)

1+1 维 (时间+空间) Ising model 与 ϕ^4 横向 Ising model.

$$H = -k \sum_n \sigma_n^x \sigma_{n+1}^x - h \sum_n \sigma_n^x$$

由 $[\sigma_n^x, \sigma_m^x] \neq 0$, ∵ σ_n^x 为 \vec{r} , 由 $\vec{r} \cdot \vec{r} = h \sigma^x$,
在 x 方向, 古子量, 2D 磁场.

为证明 1+1 维 Ising model 与 2D Ising
Ising model 相同, 我们从 1+1 维单
spin 模型与 1+1 维 Ising 模型等价.

$$\Sigma_{\text{1D}} \leftrightarrow \text{Tr } e^{-H_{\text{1D}}/kT}$$

$$\downarrow \quad H_{\text{1D}} = -h \times \sigma_x, \quad \cancel{h \times \sigma_x}$$

$$\begin{aligned} M \text{ site} & \quad \cancel{h \times \sigma_x} \quad (k \gg 1) \\ \text{lattice} & \quad \cancel{h \times \sigma_x} = M, \quad h \times \beta/M = e^{-2k} \end{aligned}$$

前面我们已证明了 $\Sigma_{\text{1D}} = \text{Tr } e^{-H_{\text{1D}}/kT}$ 与 1+1 维 Ising model

$$\begin{aligned} \cancel{\Sigma_{\text{1D}}} &= \text{Tr } V^M \\ &= \text{Tr } \left[e^{kT} (1 + e^{-2k} \sigma^x) \right] \end{aligned}$$

(未完)

$$\frac{E}{N} = -\beta \left[\ln(2 \sinh 2k)^{\frac{M}{2}} + \frac{1}{4\pi} \int_{-\pi}^{\pi} E_q dq \right] \quad (16)$$

$$\cos E_q = \cosh 2k \cosh 2q - \sinh 2k \sinh 2q$$

$$\cancel{\sinh 2k \cosh 2q} \quad T_c \Rightarrow \sinh 2k = \sinh 2k_e \cancel{\sinh 2q}$$

$$\therefore J_1 = J_2 \text{ 时}, \quad \frac{k_B T_c}{J} \approx 2.27.$$

$$\star \text{ 修正 } c \propto \ln |1 - \frac{T}{T_c}|.$$

$$\star M(T) \propto \begin{cases} \left(-\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{1}{2}} & T < T_c \\ 0 & T > T_c \end{cases}$$

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

$$\therefore \sim (T - T_c)^{\frac{1}{4}}$$

$$\star \chi \sim |T|^{-\frac{1}{4}}.$$

MF

$$\alpha = 0 \text{ (h)} \quad \alpha = 0 \text{ (discontinuity)}$$

$$\beta = \frac{1}{8} \quad \beta = \frac{1}{2}$$

$$(S=15) \quad \gamma = \frac{7}{4}, \quad r = 1 \quad (S=3), \quad \cancel{\gamma = 2}, \quad \cancel{r = 3}$$

$$\delta = \frac{1}{4} \quad m = \frac{\eta}{\eta}$$

$$\eta = \frac{1}{4}$$

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

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

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

$$= \left(\frac{M}{\beta h x} \right)^{\frac{M}{2}} (1 - \Delta \tau H_a)^{\frac{M}{2}}, \quad (\Delta \tau = \frac{\beta}{M})$$

$$= \left(\frac{M}{\beta h x} \right)^{\frac{M}{2}} \left[(1 - \Delta \tau H_a)^{\frac{1}{\Delta \tau}} \right]^M = \left(\frac{M}{\beta h x} \right)^{\frac{M}{2}} e^{\beta H_a}.$$

$\therefore M \rightarrow \infty, \quad \cancel{\sum_{i=1}^M \frac{\text{Tr } V^M}{\text{Tr } e^{-\beta H_a}}}, \quad \text{up to a const.}$

~~这与 $\sum_{i=1}^M \frac{\text{Tr } V^M}{\text{Tr } e^{-\beta H_a}}$ 不同~~

$$= \text{Tr } e^{-\beta H_a}$$

~~这与 1+1 维 Ising model 不同~~

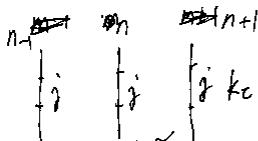
$$\cancel{\text{Tr } e^{-\beta H_a}} \quad \text{Tr } e^{-\beta H_a^N} \quad \cancel{H_a^N} \leq \text{Tr } e^{-\beta H_a^N}$$

$$V = V_1 V_2 = \cancel{e^{-2k} \sigma^x}$$

$$V = e^{kT} (1 + e^{-2k} \sigma^x) \cdot e^{-k}$$

$$\begin{aligned} \cancel{\sum_{m,n} \sigma_m^x \sigma_{m+1,n}^x} &\quad \cancel{\sum_m \sigma_m^x \sigma_{m+1}^x} \\ &\quad \cancel{\sum_{m,n} \sigma_m^x \sigma_{m+1,n}^x} \end{aligned}$$

= 1D Ising model



单链，~~1D~~ - 1D Ising coupling

$$\rightarrow \chi(i) = \frac{M}{\beta h_x} \left(1 + \frac{h_x}{M} \sigma_i^x \right)$$

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

$$V_n^M \sigma = \left(\frac{M}{\beta h_x} \right)^{1/2} e^{-\beta H_{\text{eff}}}, \quad H_{\text{eff}} = -h_x \sigma_n^x, \quad \frac{h_x \beta}{M} = e^{-2K}$$

链间耦合：

$$\begin{aligned} & \sum_{m_1, m_2} \sigma_{m_1}^z \sigma_{m_2}^z \sigma_{m_1+m_2}^z \\ &= \sum_{m_1} \sum_{m_2} \sigma_{m_1}^z \sigma_{m_2}^z \sigma_{m_1+m_2}^z \approx e^{K \sum_n \sigma_n^z \sigma_{n+1}^z} \\ &= e^{K \sum_n \sigma_n^z \sigma_{n+1}^z} \end{aligned}$$

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

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

§7.5 重叠化简

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，但定量上往往得不到各种物理量指的实际情况甚远，精确的研究在目前还不能。但精确的研究却很少，且研究材料及方法更复杂些。
于是 Kadanoff 首先提出了利用重叠化简的思想去发展。于是他发现这种方法已不重要，可以通过将波函数重写使它不断变简单，但物理行为不变，从而去掉计算临界指数。Kadanoff 并没有建立一个完整的理论，只因是小波段变换后，要继续找更简单的 Hamiltonian 与重叠前一致不容易。Wilson 提出 Hamiltonian 与重叠前一致不容易。Wilson 成功地完善了 Kadanoff 的思想，建立了重叠化简理论。这是重叠 Kondo [27]，取名非常妙（重叠，~~重叠~~，~~波段~~有各种不同 RG theories。① 例 23。
重叠 RG，波段之间 RG，重叠 RG，波段 RG，
其基本思想都是 (1) 作“粗粒化”从重叠
(RG 实际也是重叠，粗粒化后，一些

$$h \Delta z = e^{-2K}, \quad K \Delta z = k_x \quad (84)$$

$$\text{critical point: } \sinh 2K \sinh 2K = 1, \quad K_c \gg 1$$

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

$K > h$, Ferromagnetic order
 $K < h$, Quantum disorder.

重叠， $\mu_j^z = \prod_{i \in j} \sigma_i^x$, $M_i^x = \sigma_i^x \sigma_{i+1}^x$,

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

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

当 $h = K$ 时，self-dual. ②

① ②, μ^z order \Leftrightarrow σ^z disorder.
μ disorder \Leftrightarrow σ^x order.

∴ critical point \notin $k_c h$.

(1) “重叠”掉了，不可恢复回去了。∴ RG 是 ~~漫游~~ “Group” (是子群)，找出 RG 变换。

(2) ~~重叠 RG 不是 RG 变换~~ (是 RG 变换).
临界点 (2) 简直无法求，找出临界点 $k_c h$
不动量及相互参数。(3) ③ 找 RG 变换。
确定临界指数。

~~在 RG 中，一些很复杂的物理量都可以用重叠 RG 来表示，这样 RG 变换就变得相对容易些。~~
在这些 RG 中，主要关心 ~~物理量~~ 有对称性在相变 critical exponents. RG RG, DMRG, 重叠 RG 是通过重叠 groundstates 及重叠的解法。而不用单一的体系一维的性质。

§7.5.1 Real space RG

最直接的 RG 是 RSRG. 例 24, ~~Decimation~~

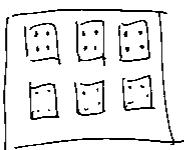
Kadanoff block of spins. RG -> spin model.

把 d^d (d 是空间 dimensions, d 是 integer)

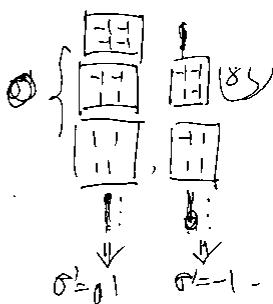
看成一起看作一个 spin. 但 ~~重叠~~ spin & σ 重叠 spin 互相相关。由 $k_m, \sigma \rightarrow \sigma'$ 而是上。

NO 原来的 sites, $\Rightarrow N' = d^{-d} N$. sites.

$$\tilde{r}' = e^{-t} r$$



$\ell=2, d=2$.



RBM decimation (图36)

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp \{-\beta H_N(\sigma_i)\}$$

把基中 $N-N'$ 的 spins 去掉和掉，希望

$$Z = \sum_{\{\sigma_i'\}} \exp \{-\beta H_N(\sigma_i')\}$$

但 ~~是~~ 134 页 - 135 Ising model. 没办法没有办法。

如果两个子层中自由能 $f(t, h)$ 相等，即

$$(S) \quad \downarrow \quad N f^{(S)}(t', h') = N f^{(S)}(t, h) \quad (t = \frac{T}{T_c}), \quad h \leftarrow \frac{h}{\ell^d},$$

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

~~但~~ t 和 t' 都是 ℓ . \therefore 成比例。

$$t' = \ell^y t, \quad h' = \ell^y h$$

y 在 y_1 附近。

$$(84) \rightarrow (85) \text{ 和 } (86) \text{ RBM 1/2 页的推导} \rightarrow (87)$$

$\gamma = \frac{1}{\beta} = y_h (d - y_h)$

$$(\gamma = \beta(S)) \Rightarrow (90)$$

correlation length, rescaling

$$\tilde{z}' = \ell^{-1} z.$$

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

$$\ell^{-1} = \left(\frac{z'}{z}\right) = \left(\frac{t'}{t}\right)^{-\nu} = \ell^{-\nu y_h} t, \quad \nu y_h = 1, \nu = \frac{1}{y_h}.$$

$$\therefore d\nu = dy_h = 2 - \alpha \quad (\bar{r} = \bar{r}_j - \bar{r}_i)$$

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

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

$$\therefore \sigma'(\vec{r}) = \ell^{(d+\eta)/h} \sigma(\vec{r})$$

scaling relation: $r = (2 - \eta)^{\frac{1}{\nu}}$

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

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

即 σ' 和 h 一起 rescaling.

$\langle \sigma \rangle$ 和 h 一样.

hyper scaling relation!!!!

根据 scaling 1/2 页, f 为:

不成立, $\therefore f$ 不成立

$$\frac{h'}{|t'|^{\frac{1}{d}} h / h_0} = \frac{h}{|t|^{\frac{1}{d}} h / h_0} =$$

(3) 同时, 为了使 f 成立, $\therefore f^{(S)}$ 有形

$$f^{(S)}(t', h') = |t'|^{\frac{1}{d}} h / h_0 (h / h_0)$$

$$\Rightarrow (85) \cdot f^{(S)}(t, h) = |t|^{\frac{1}{d}} h / h_0 f(t, h).$$

$$f^{(S)}(t, h) = \ell^{-d} |t|^{\frac{1}{d}} h / h_0 f(h / h_0)$$

$$= \ell^{-d} |t|^{\frac{1}{d}} h / h_0 f(h / h_0)$$

$$= |t|^{\frac{1}{d}} h / h_0 f(h / h_0)$$

所以这个式子都是正确的. 只是 f 是错误的

$$C_h = \frac{\partial f^{(S)}}{\partial t^d} \sim |t|^{-(2 - \frac{1}{y_h})} \Rightarrow \alpha = 2 - \frac{d}{y_h}$$

$$\frac{M}{N} = \frac{\partial f^{(S)}}{\partial h} = |t|^{\frac{1}{d}} h / h_0 |t|^{\frac{1}{d}} \frac{d}{d(h/h_0)} f(h/h_0)$$

$$\sim |t|^{\frac{1}{d} - \alpha} \Rightarrow \beta = \frac{(d - \alpha)}{y_h} = 2 - \alpha$$

$$\frac{\partial M}{\partial h} = \frac{\partial^2 f^{(S)}}{\partial h^2} = |t|^{\frac{1}{d}} h / h_0 |t|^{-2\alpha} \frac{d^2}{d(h/h_0)^2} f(h/h_0)$$

$$\gamma = \frac{\partial \ln \frac{\partial M}{\partial h}}{\partial h} = -\frac{(2 - \alpha)}{2 - \alpha}.$$

§ 2.5.2 答案: 134 Ising model

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp \left\{ \sum_{i=1}^N \left(k_0 + k \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{B}{2} (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \right) \right\}$$

($k_0 = 0, k = \beta J, B = \beta h$) $\forall N = \text{even}$.

$$\exp^{-\frac{1}{2}}$$

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

$$= \prod_{j=1}^{\frac{N}{2}} \exp \left\{ 2k_0 + k \left(\sigma_{j-1} \sigma_j + \sigma_j \sigma_{j+1} \right) + \frac{1}{2} B \left(\sigma_{j-1} + 2\sigma_j + \sigma_{j+1} \right) \right\}.$$

$\therefore \sigma_j = \pm$ 固定

$$= \prod_{j=1}^{\frac{N}{2}} \left[\exp \left\{ 2k_0 + k_0 (\sigma_{j-1} + \sigma_{j+1}) + \frac{1}{2} B (\sigma_{j-1} + \sigma_{j+1} + 2) \right\} \right.$$

$$\left. + \exp \left\{ 2k_0 - k_0 (\sigma_{j-1} + \sigma_{j+1}) + \frac{1}{2} B (\sigma_{j-1} + \sigma_{j+1} - 2) \right\} \right]$$

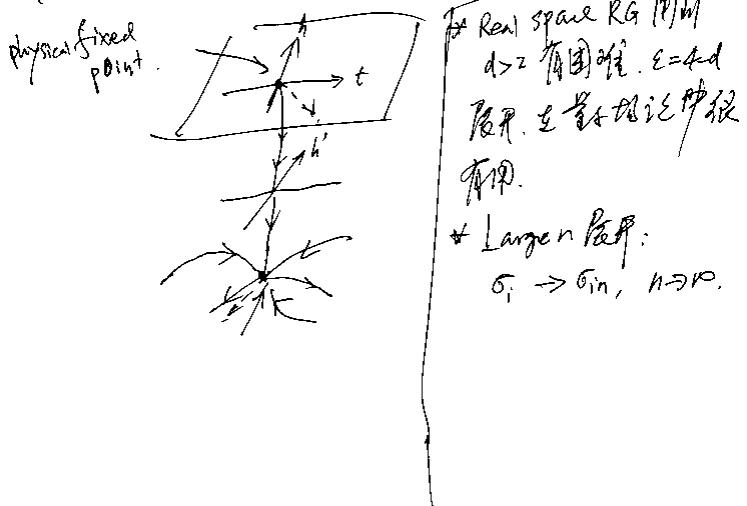
$$= \prod_{j=1}^{\frac{N}{2}} \left[\exp \left\{ 2k_0 \right\} + \frac{1}{2} B (\sigma_{j-1} + \sigma_{j+1}) \right]$$

$$2 \cosh \left(k_0 (\sigma_{j-1} + \sigma_{j+1}) + B \right).$$

(1) 若 $\lambda_i \neq 1$, $u_i \uparrow \text{as } n$, 這個變量很重要, $u_i \uparrow \dots$ (19)
 "relevant variable". ~~但 $\lambda_i \neq 1$ 及 K' 都會~~
 越來越大, 把 λ_i 固定為 K^* . 這點為之被稱為 fixed
 point.

(2). 若 $\lambda_i = 1$, u_i 是 irrelevant variable. ~~及 K' 都~~
 不會變大, 予後固定為 K^* , 無法名之.

(3). $\lambda_i = 1$, ~~且 u_i 是 marginal variable.~~
 可能 logarithmic. \rightarrow RG 相當于 simple power
 law $n - y$ 代表.



動量空間的 "Scaling" 有支持. 即是 $\lambda_i \neq 1$
 $\lambda_i \uparrow \text{as } n \rightarrow \infty$ 時. ($\eta \rightarrow 0$, 將 λ_i 改為 λ_i^{η})

動量空間的 "Scaling" 也可以用動量空間的重正化, 但只適用於至 "fixed point". 即 $\lambda_i = 1$.

是何樣子? 在 k 空間引進 Λ (cut off), ~~並把 $|k| > \Lambda$ 的部分去掉~~ 而留下 $|k| \leq \Lambda$ 的部分. 這相等於在實空間中 λ 的粗粒化過程. 把 λ 的過程 $(|k| < \Lambda)$ 部分重正化, 和若無部分 $(|k| > \Lambda)$ (rescaling $\Lambda \rightarrow \Lambda/b$, $b > 1$). ~~並在動量空間中 rescaling~~

$N' = \Lambda^{-d} N$ ($\Lambda > 1$). ~~動量空間的粗粒化過程~~
~~需把動量進化. 把物理模型變形以考慮 effect~~
~~於子場. 用路徑積分方法參照. 還需改為~~
~~泛函微積分方法. 這是種半經典方法~~
~~（經典物理學研究強烈地應用於此）. 但例於~~
~~子場進化. 這也是數值重整化方法的一種.~~

\Rightarrow Real space RG, λ_i of n -critical expts.
 也包含 relevant, irr. 及 marginal.

§7.6 數值重整化群和 DMRG 方法 (71)

§7.6.1 引言

在討論 NRG 和 DMRG 方法, 我們先 remark
 數值重整化群.

重整化群概念 ~~起源於量子場論~~, ~~並~~
 實驗物理學量的級數擴張 \sim 在動量空間
 和 ϵ 有 "等外發散" ($\eta \rightarrow 0$). 這些發散 ~~並~~
 多數需要手動消去, 這就是所謂的 "正規化".
~~並~~ 引入抵消項將其去掉, 即 "重複化". 重
 複化至動量空間的取法由 λ_i 來定義. 在此
 后, 一般認為一子系統通過將其規範化 ~~並~~ 來
 消除掉卷子重複化. 其實在標準模型
 "SU(3) \times SU(2) \times U(1)" 補充規範子子系統
 理論. 而現在四種基本作用力中, 沒有自發
 地規範化. 規範化引到現代: γ 幾何對稱是
 不可避免的. 但物理沒有任何規範子子系統. 請從這點來理解.

*所有能解的問題都可用重整化群

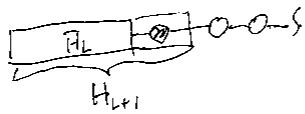
§7.6.2 Wilson's NRG. (72)

RG 的基本思想就是得面找物理研究的 fixed
 point 附近的物理狀態而把其他的東西 $\rightarrow 0$
 物理狀態 "丟掉", "剪掉". 對於準確物理而言,
 我們希望 \mathcal{L}_m 的物理狀態是基底和 low-lying
 excitations. Wilson NRG 在基底準確性上:

1. 把一 lattice 子系統 L 予 sites 子系統拿走, 做擴縮對稱性. (H_L)
2. 將擴縮對稱 H_L 取出, 取出 m 個 lowest eigenvalues
 在 eigenstates ψ_{ki} . ($\Rightarrow i=1, \dots, m$)
3. 把 H_L 做 transformation. $O_L^+ H_L O_L$, O_L
3. 定义 $O_L = (\psi_1, \dots, \psi_m)$, ~~並~~ $O_L^+ =$
 $H_L = O_L^+ H_L O_L = \begin{pmatrix} \psi_1^+ \\ \vdots \\ \psi_m^+ \end{pmatrix} (E_1 \psi_1, \dots, E_m \psi_m) = \begin{pmatrix} E_1 & \dots & E_m \end{pmatrix}$
- $\tilde{A}_L = O_L^+ A_L O_L = \begin{pmatrix} \vdots & & \vdots \\ \psi_1^+ A_L \psi_1 & \dots & \psi_m^+ A_L \psi_m \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_m^+ A_L \psi_1 & \dots & \psi_m^+ A_L \psi_m \end{pmatrix}$
 $= \begin{pmatrix} \psi_1^+ A_L \psi_1 & \dots & \psi_1^+ A_L \psi_m \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_m^+ A_L \psi_1 & \dots & \psi_m^+ A_L \psi_m \end{pmatrix} = (A_{ij}^L)_{m \times m} \Rightarrow$ $m \times m$ matrix

4. 在 $-g$ site, $\bar{H}_L \rightarrow H_{L+1}$. 这时需要
重构 L sites 与新 site m 的连接.

5. 用 H_{L+1} 代替 H_L , 重复 2.



H_{L+1} 与 H_L 之间通过 $L \times m \rightarrow S_m$ 来实现. 上方那 s site 在 L 中的值被 ψ_i , $i=1, \dots, m$ 在 Wilson DMRG 中是 $| \psi_i \rangle$, $i=1, \dots, m$ 是 L sites 子链的本征函数, 与 g site $-g$ site 相连. 由于 L sites 与新 site m 的连接, 于是会渐进. 例如, 用周期边界或 $O(3)$ 固定边界. ① 加上一个新子链 m 于 L 子链后, L 子链与新子链完全一样. ② 如何选择 m 与 L 子链及 $L+1$ 子链相配? 很难 PT. White 在此增加一些 "sites" 适当, 在扩大子链中 ($superblocks$). ③ 仅对角化, 再投影到新子链中. ④ 这样, 边条件应立于扩大 n site 上, 对 n 选择 $block$ 与 L 子链影响不大. ⑤. 这种做法当时又想立作用于链概率有致, 及用 $\langle \psi | \psi \rangle$ 投影而

DMRG 在计算过程中如下, 首先设立一个
限制得每条由 $2m$ 个. 一般为 m .

- 一. 能够造一个基态极低起过 m 超块. 但小到足以用精确对角化处理.
- 二. 精确对角化超块. 取出最低本征 (一般基态).
- 三. ① 这些志用 system 超块 $| i \rangle$ 和 $|\bar{i}\rangle$

② 基态 m 展开 $| i \rangle = \sum \psi_{ij} | i \rangle$. 投影到 system 超块 m reduced 宽泛矩阵是

$$P_{ii} = \sum_{\text{超块}} | i \rangle \langle i |$$

$$= \sum_j \psi_{ij}^* \psi_{ij}.$$

$$\text{Tr } P = \sum_i P_{ii} = 1.$$

对角化 P , 有特征值 $\lambda_k \geq 0$, $\sum \lambda_k = 1$. 本征向量

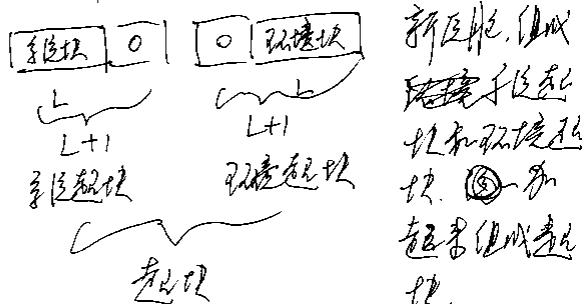
③ 四. λ 为 $\lambda=1, \dots, s$; $s < m$. 则得另外有 $| i \rangle$. 如果 $s > m$, 则得 ψ_{ij} 为 \pm 状态.

这样从 L 子链中选出 m 个子链 $| i \rangle$. 但对有相位问题, 为 superblock 产生相位因子 (θ) 于 system blocks $| i \rangle$ 为 θ 为:

$| i \rangle \rightarrow | i \rangle^L$, 如何从中选出最高 $| i \rangle^L$? 通过 DMRG 方法的技巧.

6.6.3 DMRG 方

我们这里用一个简单方法. 基本的将 L 子链看成一个整体, 考虑一个子链, 为了更好的处理边界条件, 引入上之一模一样 $L+1$ 子链方法. 同时将 L 分为



超块的边界条件可以是开边界条件.

④ 为了在 m 中找 $| i \rangle$, 用 $| i \rangle$, $i=1, \dots, m$

找 $O = (| 1 \rangle, \dots, | m \rangle)$. 把 $H_{sys} \rightarrow \bar{H}_{sys} = O^\dagger H_{sys} O$.

$H_{air} \rightarrow \bar{H}_{air} = O^\dagger H_{air} O$. (为了对称美 O 为 O^\dagger).

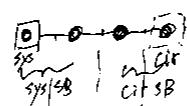
五. 用 \bar{H} 代替 H , 在 system 子链 circumstance 模块中加 $-g$ 子链. 形成新的子链并把 m 子链插进. 价能块. 从而去掉误差.

⑤ ⑥ ⑦: spin $\frac{1}{2}$ Heisenberg model

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

假设 $m=5$, 考虑 $S_{tot}^z = 0$ 子空间.

$$(1) L=4$$



$$B_L, S_L | S_R | B_R$$

且 $S_{tot}^z = 0$

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

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

$$S_{B_L}^+ = S_{S_L}^+ = S_{S_R}^+ = S_{B_{R=1}}^+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

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

4个格点 $S_{\text{tot}}^z = 0$ 的空间对称性.

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

$$H = \vec{S}_{x_1} \cdot \vec{S}_{x_2} + \vec{S}_{y_1} \cdot \vec{S}_{y_2} + \vec{S}_{z_1} \cdot \vec{S}_{z_2}$$

在图中画于 $\frac{1}{2}$ 网下.

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

求出 $\psi = (0, 149429, -0.557678, 0.408248, 0.408248, -0.557678, 0.557678)$
 $= (\psi_i = (\psi_i))^\dagger$

$$|\psi\rangle = |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle + \dots$$

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

$$\Psi(i_1, i_2, i_3, i_4) = \sum_{j_1 j_2 j_3 j_4} \psi_{i_1 j_1}^* \psi_{i_2 j_2} \psi_{i_3 j_3} \psi_{i_4 j_4}$$

$$S(i_1, i_2, i_3, i_4) = \{(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}), (-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})\}^4. 32 \times 4 \times 4 \text{ 的 DMRM}$$

$$P = \begin{pmatrix} -0.022329 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -0.47671 & 0.455342 & 0 \\ 0 & 0.455342 & -0.47671 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -0.022329 \end{pmatrix}$$

§ 7.7. K-T 相变前 (10)

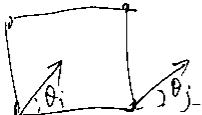
2016 年诺贝尔奖授予了三位研究拓扑相变的物理学家。K-T 相变是通常的相变，即有序参量变化，但又不同的是对于对称性破缺引起的相变，而是由操作和操作的缺陷激发引起的相变。通过操作到操作的连接，拓扑相变在不同操作之间。且不存在相变点。Thouless 在 1982 年：IQHE 中的操作和操作的连接。在本课程中，由于操作和操作的连接物理学还不明确，我们只讨论 K-T 相变的一般。

K-T 相变是从未研究过的新 X-Y 模型入手的。设一个 = 2 方格，每一个格子上有 3 spin. 也有 X, Y



$$\text{令 } \vec{s} = (s_x, s_y).$$

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



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

根据 Nagaoka-Mermin 定理，在存在有限范围
相变，但实际模型的模型的参数和低度驱动

对角线 P : $w = (0.022329, 0.933013, 0.022329, 0.022329)$

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

$S_{\text{tot}}^z = 0$ 全部得证。

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

把 system 转化为 $B_L=2$ 的 $S_{L=2}$ 系统，
直接 $\rightarrow B_L=2$ 的系统 $B_L=2, S_{L=2}$ 的 system 转化
另一个表达式： $|B_L=2\rangle = D (|B_{L=1}\rangle \otimes |S_{L=1}\rangle)$.

$$H_{B_L=2} = D (H_{B_{L=1}} + S_{B_{L=1}}^z \cdot S_{S_{L=1}}^z) D^\dagger$$

$$S_{B_L=2}^z = D (I \otimes S_{S_{L=1}}^z) D^\dagger, S_{B_L=2}^+ = D (I \otimes S_{S_{L=1}}^+) D^\dagger.$$

在这种情况下全部信息： $\psi_i = \langle i | \psi | \psi \rangle$ 和 $S_{L=2}$ 的连接。

形成新的 $S_{L=2}$ 和 $S_{R=2}$. 延长后变成 3×6 . 形成 $S_{L=2}$ 和 $S_{R=2}$.
 $B_L=2$ 的 $\dim = 4$, System superblock $\dim = 4 \times 2 = 8$,

矩阵连接至 $S_{\text{tot}}^z = 0$ 为 $\dim = 20$. 是 20×20 的 H .

对角化，取最低能级，找出 ψ 和 $S_{L=2}$ 的 $\dim = 8$

每组矩阵 $\dim = 5 \times 8$ 的矩阵，并由 $|B_{L=2}\rangle$

$= D (|B_{L=1}\rangle \otimes |S_{L=1}\rangle)$. 求出 $H_{B_L=3}$, $S_{B_L=3}^z = D (I \otimes S_{S_{L=1}}^z) D^\dagger$

发现操作 $B_L=2$ - 项，应该有 $2/3$ - 项

相。相 \rightarrow ~~操作 $B_L=2$ - 项~~， \rightarrow ~~操作 $B_L=2$ - 项~~

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta H} = \int_0^{2\pi} \frac{d\theta_1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\theta_2}{2\pi} \dots$$

$$= \int_0^{2\pi} \frac{d\theta_1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\theta_2}{2\pi} \dots e^{-\beta H(\theta_1)}$$

$$(\beta J \ll 1) \int_0^{2\pi} \frac{d\theta_1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\theta_2}{2\pi} \dots (1 + \beta J \cos(\theta_1 - \theta_2) + O(\beta)^2)$$

spin-spin correlation function

$$\langle \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \rangle = \int_0^{2\pi} \frac{d\theta_1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\theta_2}{2\pi} (1 + \beta J \cos(\theta_1 - \theta_2)) \cos(\theta_1 - \theta_2)$$

$$\sim \left(\frac{J}{2}\right)^{|i-j|} = \exp\left[-\frac{|i-j|}{3}\right],$$

$$= \exp\left(-\ln\left(\frac{2}{\beta J}\right)^{|i-j|}\right) = \exp\left(-\frac{|i-j|}{3}\right)$$

β 是 correlation length.

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

$$\begin{aligned} H &= \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \theta_i^2 \right) \\ (\theta_i - \theta_{i+8x})^2 + (\theta_i - \theta_{i+8y})^2 &\Rightarrow \theta_i^2 (\partial_x \theta_i)^2 + \theta_i^2 (\partial_y \theta_i)^2 \\ &= \theta_i^2 (\nabla \theta_i)^2. \end{aligned}$$

直接计算法

$$BH = BE_0 - \frac{J}{2} \int d\vec{x} |\nabla \theta(\vec{x})|^2.$$

$$BE_0 = 2\beta J L^2 / a^2, \quad L \text{ 是 square lattice 侧边, } a \text{ 是 lattice spacing}$$

$$\text{这时, } \langle \cos(\theta_i, \theta_j) \rangle \sim \frac{1}{\frac{a}{2\pi J}}$$

$\propto e^{-|x|/2\pi J}$ - exponential decay in $|x|$, 也是 - x 代数 decay, 和高代数物理一样.

存在一个相变点.

这个相变点值对称性自发破缺吗? 答案是 no: 首先, 我们注意到一来, H 不起来源于 θ 的 m 次极高阶项的, 但有 θ 的高阶项 $J(\theta + 2\pi)$ 为零, θ 是一个周期性场. 然后不能用通常的 rescale θ .

在 zero-temperature, 两个 vortex 组不成单独存在, 但可以有一对带有 charge 的 two vortices 什么能动界限: $\frac{2\pi R}{a}$ 附近, a 远处, $a \ll R$

\rightarrow ~~两个 vortex 在 θ 中的分布~~ \rightarrow ~~两个 vortex 在 θ 中的分布~~

互无影响, $\theta_1 - \theta_2 \approx 0$.

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

$$+ \int_0^a r dr d\theta (\nabla \theta)^2 = 2 \ln 2 J \ln \frac{R}{a}$$

$R \ll a$ 时 vortex 间 θ 互不影响.

且 $\nabla \theta \propto B$.

也就是说, 互不影响可能由 $\nabla \theta$ 引起.

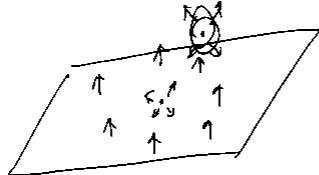
$$\nabla \cdot \frac{\partial H}{\partial \theta} = 0 \Rightarrow \nabla^2 \theta = 0,$$

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

$$\int \frac{\partial \theta}{\partial x} dx = \theta = \arctan(\frac{y}{x}).$$

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

0 个 -g vortex:



$$(\nabla \theta \cdot d\vec{x}) = \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right) = \frac{1}{L}.$$

$$\begin{aligned} \therefore \text{0 g vortex} &\sim \text{常数} \cdot \frac{J}{2} \int d\theta (\nabla \theta)^2 - E_0 \\ &= \frac{J}{2} \int_a^L r dr d\theta \cdot \frac{1}{r^2} = J\pi \ln \left(\frac{L}{a} \right) \end{aligned}$$

这是 log.发散.

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

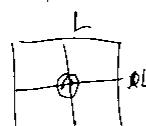
$$\simeq \int_{\text{core}} d\vec{r} (\nabla \theta)^2 + \int_{\text{core}} d\vec{r} (\nabla \theta_2)^2 + \int_a^R r dr d\theta (\nabla \theta)^2$$

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

有限能级. ~~因为 θ 在 $\theta = 2\pi$ 附近~~

这很容易理解, 因为 XY model dual to 2 维带电荷气体, charge \leftrightarrow vorticity.

K-T 相变在 critical T_c :



-g vortex 在 θ 中的能级是 $a^2 \cdot 2J\pi$.

在 L^2 中的能级中, $a^2 \cdot \pi \left(\frac{L}{a} \right)^2$ 个可能在 vortex θ 中产生.

\therefore 在有限能级, -g vortex 在 θ 中的能级是 $(S = \ln(\frac{L}{a}))^2$

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

$$= (J\pi - \frac{T}{\beta}) \ln \frac{L}{a}. \quad \text{即 Vortex 能级}$$

\therefore 当 $J\pi - \frac{T}{\beta} \ll 0$ 时, -g vortex θ 将被禁锢.

$$\text{发生相变. } T_c = J\pi / 2k_B.$$

第八章 非平衡统计物理

8.1 引言

非平衡统计物理，是我们一课种中，只讲授偏离平衡态的近平衡态。在这里耗散和涨落是一对主要矛盾。耗散包含弛豫和输运两种现象。

* 弛豫过程：当平衡态受到小的扰动，则会偏离平衡，一旦扰动取消，系统在一定时间（弛豫时间）后会回到平衡态。从扰动中获取的能量或物质完全被耗散掉。

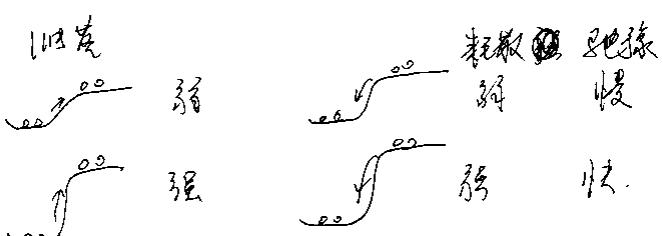
* 输运过程：适当控制外界条件，例如温差、浓度差、电位差（称为广义力或 potential），使系统维持在非平衡态。否则系统内会产生持续不断的对外力或已处的“流”（热流、粒子流、电流）。这反映能级、压强和电荷的转移，称为输运过程。这类过程中耗散或物质，所以也是耗散过程。

* 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，宏观物理量围绕平衡态（或量值）平均值的涨落。(ii) 随机外力作用于宏观小物体导致

系统的“小物体”位置的涨落，例如布朗运动、电路中的热噪声等。

涨落与耗散是一对紧密联系，相辅相成的矛盾对立面。

(一) 两种弛豫过程：(i) 平衡态下涨落引起一个偏离会因恒对外平衡态而受到外力扰动，驱动非平衡态，撤掉外力，会回到平衡态。这两种弛豫至本质是一样的。
(二) 涨落越强，系统的耗散也越强。



涨落与耗散的联系由涨落—耗散定理反映。
涨落—耗散定理是说：当有一个弛豫过程消耗能量，转化为热量，则存在一个与该过程有关的通过程。例如：

* 弛豫耗散功能 \leftrightarrow 布朗运动 (把扩散转化为动能)

* 电阻和 Johnson noise (电路中热噪声)：电阻把

电能转化为热 \leftrightarrow 电流中的热噪声转化为电

电流。(Nyquist 定理)

* 热吸收和热辐射：系统吸收热能 \leftrightarrow 热辐射时转化为电能

非平衡统计物理的研究方法：

* 最早发展的方法是 Boltzmann 方程：单粒子布函数 f 的运动方程，即 $\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial p} \cdot \frac{\partial p}{\partial t}$ 受外力和分子之间碰撞及随时间 t 变化。用于研究耗散、弛豫和理解迪耳子方程 (计数率)。

* 近平衡态，Kubo 的线性响应理论成为研究输运过程提供了一个好的框架。Boltzmann 方程与经典力学中牛顿第二定律相似，线性响应理论则与经典力学中的牛顿第二定律相似。(用到微方程) 因而，后者更容易用。用到了时间 t ，由计数方程出发，加上因果律以及指定的时间方向可以“证明”或“导出” Boltzmann 方程。这样可以更好地理解耗散从哪里来。计数方程是密度矩阵的海森堡方程。是时间反演不变的微进运动方程，没有耗散。耗散的因素在于，对宏观体系，只有计数方程的描述才是超越了平衡。

这违反了时间的方向，破坏了时间反演不变性，造成耗散。

* 研究非平衡统计更有效。里面的方法是用格林函数理论，耗散的相互作用可以用 Green's function 来表示，下面讲一下。

(*)

* 研究碰撞问题时系综是转动力学的分支。从量子上看，碰撞一般是一种简单的随机过程，对于可逆过程：分布函数随时间演化至 t 时的分布概率只与最近的一个时刻的体系状态有关。分布函数随时间演化时方程称为 Master 方程中如果速度和变化可以直接取值，则称为 Fokker-Planck 方程。

* 如果在碰撞问题中直接研究随机运动的轨迹，则可研究含随机力的半经典方程：朗之万方程。

* 从量子观看，Master 方程研究至 Schrödinger 算象进行，朗之万方程研究至 Heisenberg 算象进行。

* 还有平行的非平衡力学理论，称为非线性非平衡统计物理。研究还不够成熟，我们不讲授。

在这一章，我们不可能讲授非平衡统计力学的内容。我们这里简要地主要内容：

- (1) Boltzmann eqs., H 定理，嫡进制公定律
- (2) 速率论理论，嫡进制扩散 DT.
- (3) 速率论理论：布朗运动，Master 方程，Langmuir eq.; 朗之万-耗散原理

参考书：林宗桂，齐世理；王良富；
程稼平和邹文仁。

§8.2 Boltzmann 稀薄气体的方程

非平衡统计学研究非平衡态的分布函数。在平衡态，分布函数 $f_0 = f_0(v) = f_0(E)$ 与速度 v 和时间无关。例如，玻尔兹曼（麦克斯韦）

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

Boltzmann 方程就是研究稀薄气体的速率分布律的方程，解得分布律 f 。

(i) 假设： $\lambda_T \ll \delta r$ ， $\lambda_T = \frac{\hbar}{(2\pi m k_B T)^{1/2}}$ —— 直径

即相对速度可忽略。 δr 是碰撞的平均距离。

这时相对速度 v_{rel} (0°C, 1 atm) 下 λ_T 大约是常数，例如氢气 $n = 2.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$,

$$\delta r \sim n^{1/3} \sim 3.3 \times 10^{-7} \text{ cm}$$

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

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

$$\therefore \frac{\delta r}{\lambda_T} \approx 0.190.$$

除了 ~~氢气~~ 以外，一般的气体（空气等）都是恒量。

(ii) 稀薄和碰撞力， $\delta r \gg d$ (碰撞力)

力学)，这样，气体的大部分时间内自由运动，发生碰撞的时间短、范围小。这样，可以把分子“运动”和“碰撞”分开考虑。(即“运动”时间不碰撞，“碰撞”时不运动) 仍以氢气为例， $\delta r \sim 3.3 \times 10^{-7} \text{ cm}$ ，而碰撞的走范围是扩散力， $d \sim 10^{-8} \text{ cm}$ 。用 5.8cm 平均自由程计算， $\lambda \sim \frac{1}{n(\delta r)} \sim 0.12 \times 10^{-3} \text{ cm}$ ， $\lambda/d \sim 10^9$ 。

(iii) 稀薄和碰撞也仅仅当作碰撞可以忽略。

为了导出 Boltzmann 方程，还需要进一步简化：

(i). 忽略分子结构，用刚球模型代替连续分布。

(ii). 忽略分子间速度梯度，忽略了碰撞过程中速度分布的扰动。

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

$f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ 表示 在时刻 t 相应于相空间 (\vec{r}, \vec{v}) 所处体积元内的平均分布。

$t \rightarrow t+dt$, $\vec{r} + d\vec{r}$ -> $\vec{r} + \vec{dr}$

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

差把“运动”和“碰撞”都分开了.

$$\frac{\partial f}{\partial t} = (\frac{\partial f}{\partial \vec{t}})_d + (\frac{\partial f}{\partial \vec{t}})_c$$

$d = \text{drift}$, 补加作用 m 漂移.

$c = \text{collision}$.

§8.2.1 漂移项的计算

$$\frac{\partial f}{\partial t} = [f(\vec{r} + \vec{r} dt, \vec{v} + d\vec{v}, t+dt) - f(\vec{r}_0, \vec{v}, t)] dt = 0. \quad \text{在“运动”中}$$

分子碰撞

$$\therefore \frac{\partial f}{\partial t} = (\frac{\partial f}{\partial \vec{t}})_d + \vec{v} \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{r} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} \right) \Rightarrow \text{调整.}$$

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

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

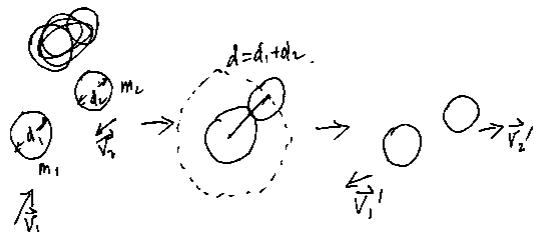
$$\vec{r} = \vec{r}' + \text{单位化} k \vec{r} \text{ 的部分}$$

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

§8.2.2 碰撞项的计算.

(1)

碰撞以一个变量来表示.

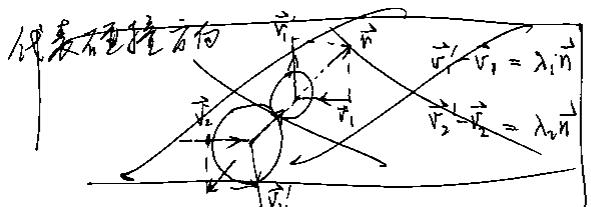


问题：碰撞，动能守恒

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

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

两个方程，两个未知数，正好是二元一次方程组，可解.

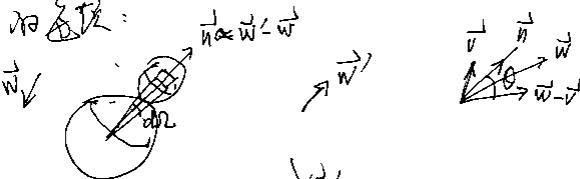


波尔兹曼方程的证明比较复杂，我会把证明过程讲又发给大家（或见附录）.

现在，我们用碰撞

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

泊松括号：



Λ

$$\Lambda = \frac{4\pi^2}{|\vec{v}-\vec{w}| \cos \theta}$$

$$f_v = f(\vec{r}, \vec{v}, t) \quad f_w = f(\vec{r}, \vec{w}, t)$$

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

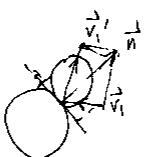
$$\vec{v}' = \vec{v} + \frac{2m_w}{m_v + m_w} [(\vec{w} - \vec{v}) \cdot \hat{n}] \hat{n}$$

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

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

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

$$(21) \text{ 泊松括号}$$



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

(1) 在与速度垂直的方向, $v_{\perp}' = v_{\perp}$, 表示速度不变.
“1”没有变化.) (斜着找速度方向, 垂直于速度)

即, $\vec{v}_1' \cdot \hat{n} = \vec{v}_1 \cdot \hat{n}$ 且 $\vec{v}_2' \cdot \hat{n} = \vec{v}_2 \cdot \hat{n}$ (即 m_1 反向, m_2 朝反方向, 且 $m_1 \vec{v}_1' - m_2 \vec{v}_2' \propto \hat{F}$)

(2) 在 n 方向时一个速度 \vec{v}_1' , 上面有的方程. (6个方程, 除速度 $= \vec{v}_{\perp}$, 有 6 个待定)

● ① 与能、动量守恒的方程合在一起, 8 个方程, 有 8 个未知数 ($\vec{v}_1', \vec{v}_2', \lambda_1, \lambda_2$). 可解.

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

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

两式相减

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

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

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

④ 反过来, 从 $(\vec{v}_1', \vec{v}_2') \rightarrow (\vec{v}_1, \vec{v}_2)$ 过程

分子碰撞, \bullet $\vec{v}_1' \rightarrow \vec{v}_1$

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

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

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

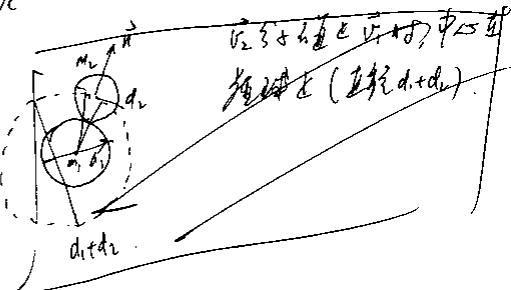
$$\vec{v}_2 = \vec{v}_2' - \frac{2m_1}{m_1+m_2} [(\vec{v}_1' - \vec{v}_2') \cdot (-\vec{n})] (\vec{n})$$

由 $(\vec{v}_2' - \vec{v}_1') \cdot \vec{n} = -(\vec{v}_2 - \vec{v}_1) \cdot \vec{n} = (\vec{v}_1 - \vec{v}_2) \cdot \vec{n}$
与正碰撞角一致。

设坐标系 $(\frac{\partial f}{\partial t})_c$, 记 $f_i = f(\vec{r}, \vec{v}_i, t)$,

$f_i'(\vec{r}, \vec{v}_i', t)$. 记 $\Delta f_i^{(+)}$ 为至 dt 时间内空间体积 $d\vec{v}_i$ 中
碰撞 (出) $d^3 \vec{v}_i$ 的分子数, 则碰撞率为

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



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

对碰撞角积分, 再对 $d\vec{v}_i$ 积分, 即是碰撞 $d\vec{v}_i$ 内分子数

$$\Delta f_i^{(+)} = \left[\int f_i f_2 \Lambda_n d\Omega d\vec{v}_2 \right] dt d\vec{v}_i d\vec{v}_2$$

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

$$\Delta f_i^{(-)} = \left[\int f_i' f_2' \Lambda_n' d\Omega' d\vec{v}_2' \right] d\vec{v}_i' dt d\vec{v}_2'$$

Λ'_n 为 Λ_n , $d\Omega$ 为 $d\Omega'$ 是一样的。只是积分变量而已。

$$d\vec{v}_i' d\vec{v}_2' = |J| d\vec{v}_i d\vec{v}_2$$

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

$$\therefore (\frac{\partial f}{\partial t})_c dt d\vec{v}_i d\vec{v}_2 = \Delta f_i^{(+)} - \Delta f_i^{(-)}$$

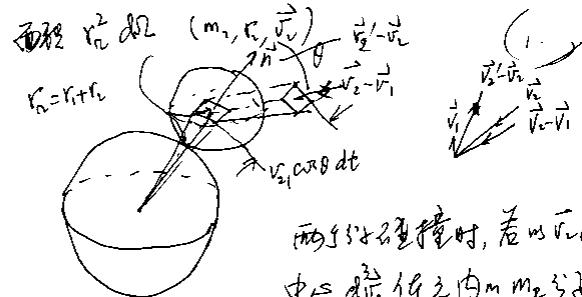
$$= \left[\int (f_i' f_2' - f_i f_2) d\vec{v}_2 \Lambda_n d\Omega \right] dt d\vec{v}_i d\vec{v}_2$$

\therefore Boltzmann 方程是

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

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} + \vec{f} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} = \int (f_i' f_2' - f_i f_2) \Lambda_n d\vec{v}_2 d\Omega.$$

$$f_v = f(\vec{r}, \vec{v}, t), \quad f_w = f(\vec{r}, \vec{v}, t)$$



两个分子碰撞时, 若 m_1 为
中心, $d^3 \vec{v}_1$ 表示 m_1 分子子
 $(m_1, \vec{r}_1, \vec{v}_1)$

碰撞方向垂直于 \vec{n} 为碰撞 m_1 之速率角之双曲内
积由碰撞可得 $\vec{v}_{12} d\Omega$ 为底, $v_{12} \cos \theta dt$
为碰撞率, 碰撞角 θ 为 $v_{12} dt$ $v_{12} \cos \theta dt$
其中包含处子 $d\Omega$ 内 m_1 分子数

$$(f_1 d\vec{v}_1) d\vec{v}_2 \Lambda_n d\Omega v_{12} \cos \theta dt.$$

并乘以 m_1 , \vec{n} 及 m_2 为

$$(f_1 d\vec{v}_1) (f_2 d\vec{v}_2) d\vec{v}_2 \Lambda_n v_{12} \cos \theta dt$$

= dt 时间内, 由于 $d^3 \vec{v}_1$ 内 m_1 分子数 $d\vec{v}_1$ 内 m_2

分子数 $d\vec{v}_2$ 碰撞方向通过 $d\Omega$ 内 m_1 碰撞数。 $(\delta f_i^{(+)})$

$$\delta f_i^{(+)} = f_i f_2 d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 \Lambda_n d\Omega dt d\vec{v}$$

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

(f_i 为 m_1 分子数, f_2 为 m_2 分子数)

§ 8.3 H 定理, H 和散和熵

在很多场合, 我们用着 H 和 S 来表示

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

例如信息论中 S Shannon 大小. 其实, 这样 H 和 S 相当式来源于 Boltzmann. H 定义:

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

但 f 为 n , 对于单分子系统, $n = N$ 是常数,
平均分布函数是 Maxwell 分布

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

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

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

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

而单分子气体热力学能高:

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

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

因为常数 C , $S \propto -H$, 但 S 与 H 是 k_B

利用 Boltzmann 方程，可以证明

$\frac{dH}{dt} \leq 0$, 称为 H 定理。(而且辛找王于(13)成立) 这就是玻尔兹曼定律~~~统计物理论~~ (统计物理论)。是 Boltzmann 方程的物理意义

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

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

$$\text{B. ex. } = \int (1 + \ln f) \left(\vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial p} \right) d\vec{v} d\vec{r}$$

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

$$= \int (1 + \ln f) (ff_v - f'_v f'_v) d\vec{v} d\vec{v}_v d\vec{r}$$

~~1. 2. 3.~~

第 1 次: $\frac{\partial}{\partial p} \cdot (\vec{v} \ln f) = \vec{v} \cdot (1 + \ln f) \frac{\partial f}{\partial p}$
而 $\int d\vec{v} \nabla \cdot (\vec{v} \ln f) = \oint d\vec{v} \cdot (\vec{v} \ln f) d\Sigma = 0$.

第 2 次: $\frac{\partial}{\partial v} \cdot \vec{p} = 0$. ($\vec{p} = m\vec{v}$)

$$\therefore \int \frac{\partial}{\partial v} (1 + \ln f) d\vec{v} = \oint d\vec{v} \frac{\partial}{\partial v} (1 + \ln f)$$

§ 8.4 Boltzmann 方程的应用

这里我们简单介绍 Boltzmann 方程的一些应用。

首先, Boltzmann 方程可以推广到带电气体, 即

$\lambda_T \approx \bar{\lambda}_T$. 这时, $(\frac{\partial f}{\partial t})_c$ 需要修改。(参. (10.4.10))

其次, 不仅是经典和量子情形, $(\frac{\partial f}{\partial t})_c$ 是指 Boltzmann 方程中极短时间, 一般情况是引入极长时间的近似, 那么就叫作

$$\textcircled{2} (\frac{\partial f}{\partial t})_c \approx - \frac{f - f^{(0)}}{\tau}$$

f 为非平衡分布函数, $f^{(0)}$ 为~~平衡~~ (局域) 平衡分布函数, τ 为超过了平衡的弛豫时间。

设 $\vec{v} \neq \vec{v}'$ 时, 则 $f^{(0)}$ 是基态平衡态, 讨论仍考虑二项式, 设 $f^{(0)} = 0$, \therefore

$$\frac{\partial f}{\partial t} = - \frac{f - f^{(0)}}{\tau} \quad \because f \neq \vec{v}'$$

$$\textcircled{3} \quad \frac{df - f^{(0)}}{dt} = - \frac{f - f^{(0)}}{\tau}$$

$$f^{(0)(t)} \quad f(\vec{v}, t) - f^{(0)}(\vec{v}) = [f(\vec{v}, 0) - f^{(0)}(\vec{v})] e^{-\frac{t}{\tau}}$$

τ 是超过了平衡需要的时间。

但 $\vec{v} \rightarrow \infty$ 时 $\tau \rightarrow \infty$, $\therefore f(v)/_{v \rightarrow \infty} = 0$.

~~D because~~: $n = \int f d\vec{v} = \text{finite}$. ~~所以~~

\therefore dynamic 语境下 $\frac{dH}{dt} \rightarrow \text{负数} < 0$

$$\therefore \frac{dH}{dt} = - \int (1 + \ln f) (f_i f_i - f'_i f'_i) d\vec{v}_i d\vec{v}_v d\vec{r}$$

$\Rightarrow 1 \leftrightarrow 2$, 都是想说 ~~一样~~, \therefore

$$\frac{dH}{dt} = - \int (1 + \ln f_i) (f_i f_i - f'_i f'_i) d\vec{v}_i d\vec{v}_v d\vec{r}$$

~~1. 2. 3.~~ $\frac{dH}{dt} = - \frac{1}{2} \int (2 + \ln f_i f_i) (f_i f_i - f'_i f'_i) d\vec{v}$

$$v'_i \leftrightarrow v_i, \quad \& d(\cdots)' = d(\cdots)$$

$$\Rightarrow \frac{dH}{dt} = - \frac{1}{2} \int (2 + \ln (f'_i f'_i)) (f'_i f'_i - f_i f_i) d\vec{v}$$

~~1. 2. 3.~~

$$\frac{dH}{dt} = - \frac{1}{2} \int \underbrace{[f_i f_i - f'_i f'_i]}_{\geq 0} (f'_i f'_i - f_i f_i) d\vec{v}$$

" \Rightarrow ~~因为~~ $f_i f_i = f'_i f'_i$ 时成立." 平衡态

$$\therefore \frac{dH}{dt} \leq 0 \Rightarrow \frac{dS}{dt} \geq 0$$

$f_i f_i = f'_i f'_i$ 表示 ~~①~~ (假) 平衡条件. ~~平衡~~

* 大脑活动和人脑产生率 (思考, 思考)

宇宙空间中最主要的特征之一是电导率 (1)

计算。用弛豫时间方法, 可以研究宇宙自由电子的辐射过程。对宇宙中的自由电子, ~~1. 2. 3.~~ ~~平衡~~ ~~状态~~ \rightarrow Fermi 分布

$$f^{(0)}(\vec{p}) = \frac{1}{e^{(E(\vec{p}) - \mu)/kT} + 1}$$

$E(\vec{p}) = \frac{p^2}{2m}$, μ 是化学势。单位体积内 \rightarrow 了自由带电粒子的密度 ρ 和自由电荷密度

$$2 \times \frac{dp}{h^3} f^{(0)}, \quad 2 \text{ 来自 spin } \uparrow, \downarrow$$

Boltzmann eq. reads

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{1}{m} \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} + \vec{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = - \frac{f - f^{(0)}}{\tau}$$

设 ~~在~~ 电子在强外电场中, $\vec{F} = -e\vec{E}$, τ 为电荷在场中的弛豫时间 $\frac{dt}{dt} \rightarrow 0$, $\therefore f = 0$.

$$-e\vec{E} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = \frac{f - f^{(0)}}{\tau}, \quad f = f^{(0)} + f^{(1)} + \dots$$

得简并一级:

$$-e\vec{E} \cdot \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{p}} = \frac{f^{(1)}}{\tau} \Rightarrow f^{(1)} = -e\vec{E} \cdot \vec{p} + \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{E}}$$

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{E}} = \frac{\partial f^{(0)}}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial \vec{p}} = \frac{\partial f^{(0)}}{\partial E} \vec{v}$$

$$f \approx f^{(0)} + e\vec{v} \cdot \vec{E} \vec{v} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{v}}$$

由上式得 $f'(\vec{v} + e\vec{v} \cdot \vec{E} \vec{v})$, 即为 f 的
-j shift.

现在, \vec{E} 方向为 α 轴, 则在 dt 时间内
通过面积 dA 在 \vec{E} 方向
 $\vec{J}_e dt dA = (\cancel{f^{(0)}}) v_x dt dA \frac{2dp}{h^3}$

$$\vec{J}_e dt dA = (\cancel{f^{(0)}}) v_x dt dA \frac{2dp}{h^3}$$

$$J_e dt dA = n e v_x = \frac{2dp}{h^3} f e v_x$$

$$J_e = e \int v_x (f^{(0)} + f^{(1)}) \frac{2dp}{h^3}$$

$$v_x = p/m, f_0(-v_x) = f_0(v_x), \therefore f^{(1)} = 0$$

$$J_e = e^2 E \tau \int v_x^2 \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{v}} \frac{2dp}{h^3}$$

$$\left(\int dp \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{v}} = \int p^2 dp \cdot \cancel{D} d\theta \sin\theta d\varphi \cdot 4\pi = \frac{1}{2m} \int E^2 dE \right)$$

$$= e^2 E \tau \int v_x^2 \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{v}} dE$$

$$D(E) = \frac{4\pi}{h^3} \frac{(2m)^{3/2}}{E^{5/2}}$$

f 不含 \vec{v} (稳态)

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla f + \frac{\vec{E}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = \cancel{0} \quad \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll.}}$$

$$\frac{d\langle v \rangle}{dt} = -\frac{eE}{m} + i\omega_c \langle v \rangle - \frac{eV}{c}$$

$$\langle v \rangle = -\frac{eEm}{1-i\omega_c} \quad (E = E_x + iE_y, \omega_c = \frac{eB}{m})$$

$$j = -ne\langle v \rangle = \sigma_0 E / (1-i\omega_c \tau), \sigma_0 = \frac{ne^2}{m}$$

$$\vec{j} = \vec{v} \cdot \vec{E}, \quad \vec{v} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} \end{pmatrix}$$

$$\cancel{\sigma_0} \Rightarrow \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{\sigma_0}{1+i\omega_c \tau},$$

$$\sigma_{xy} = -\sigma_{yx} = -\frac{nec}{B} + \frac{\sigma_0}{\omega_c \tau}.$$

* 当有漫反射时 (射), 在稳态状态, H_0 与 \vec{v}
碰撞时间近似. 但 f 依赖于 \vec{v} , 用方程求
经过的 f' . 可导出速率. (见书)

$$\text{令 } x, y, z \text{ 轴}, (f'' \text{ 为 } v_x \rightarrow v_y \rightarrow v_z)$$

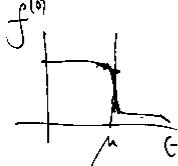
$$\therefore J_e = e^2 E \tau \int T(\epsilon) \frac{1}{3} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{v}} D(\epsilon) d\epsilon$$

$$= \frac{2e^2 E}{3m} \int T(\epsilon) E^2 \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{v}} D(\epsilon) d\epsilon$$

对 Fermi gas, $\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{v}}$ 只在 Fermi 面附近 $\neq 0$.

且 $T \rightarrow 0$, Fermi 面 $\epsilon = \frac{1}{2}(E-\mu)$. $\therefore \delta$

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \vec{v}} = \delta(\epsilon - \mu), f^{(0)} =$$



$$\therefore J_e = \frac{2e^2 E \tau}{3m} \mu^2 D(\mu) E$$

$$\therefore N = \int_0^\infty D(\epsilon) d\epsilon$$

$$= \frac{2}{3} \mu D(\mu).$$

$$\therefore J_e = \frac{ne^2}{m} E, \sigma = \frac{ne^2}{m}$$

正向通量 σ 磁场电导率.

在有外磁场时,

$$\vec{F} = -e \vec{E} - \frac{e}{c} \vec{J} \times \vec{B}.$$

若 $\vec{v} = \vec{v}_x + \vec{v}_y$, 考虑 2 维空间情况, 且 $\vec{v} = v_x + i v_y$.

$$B \perp x-y \text{ 平面.}$$

3.8.45 (线性响应理论: 子散射)

Boltzmann 方程只处理稀薄、远程相互作用气体.
处理近平衡态的非平行统计理论是 Kubo 提出的线性响应理论. 线性响应理论不仅可用于统计物理, 也可用于量子力学基态. 但是, 它仅能计算静态可观察量, 也可用于计算静态可观测量. 线性响应理论也存在某些困难.

$$H = H_0 + H_e$$

H_0 是零阶哈密顿量, $H_e(t)$ 是 t 的动态场. 研究时间 t 对子系统研究问题. 子系统 ψ 由 H_0 和 H_e 定义.

$$\text{Schrödinger eq.: } i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = (H_0 + H_e)\psi.$$

假设 ψ 为 ψ_0 ,

$$\psi(t) = e^{-i\frac{H_0}{\hbar}t} \psi_0(t), \text{ Sch. eq. form}$$

$$i\hbar \left(-i\frac{H_0}{\hbar} \right) e^{-i\frac{H_0}{\hbar}t} \psi_0(t) + i\hbar e^{-i\frac{H_0}{\hbar}t} \dot{\psi}$$

$$= \text{在 } H_0 e^{-i\frac{H_0}{\hbar}t} \psi_0(t) + H_e e^{-i\frac{H_0}{\hbar}t} \dot{\psi}$$

$$\Rightarrow \dot{\psi} = \frac{1}{i\hbar} \left(e^{i\frac{H_0}{\hbar}t} H_e(t) e^{-i\frac{H_0}{\hbar}t} \right) \dot{\psi} = \frac{1}{i\hbar} \tilde{H}_e(t) \dot{\psi}$$

设 $t \rightarrow -\infty$ 时, $\psi(t) = \psi_m$, 是 Schrödinger eq.
m-子态基解. ($t \rightarrow -\infty, H_e(t) = 0, H_0 \psi_m = E_m \psi$)

开始,

$$\varphi(t) = \varphi_m + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t \tilde{H}_e(t') \varphi(t') dt'$$

是 Schrödinger eq. 的解. ~~是~~ 是力学过程 A 在 t 时刻 m 的值是物理上可观的吗?

$$\begin{aligned} \bar{A}(t) &= \int d\vec{r} \psi^*(\vec{r}, t) A(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t) \\ &= \int d\vec{r} \psi^*(\vec{r}, t) e^{i\frac{\hbar\omega}{\hbar}t} A e^{-i\frac{\hbar\omega}{\hbar}t} \psi(\vec{r}, t) \\ &\equiv \int d\vec{r} \psi^*(\vec{r}, t) A(t) \psi(\vec{r}, t). \end{aligned}$$

② 代入

$$\varphi(t) = \varphi_m + \int_{-\infty}^t \tilde{H}_e(t') \left(\varphi_m + \int_{-\infty}^{t'} \tilde{H}_e(t'') \varphi(t'') dt'' \right) dt'$$

所谓物理向量, 就是②上述的 ~~物理量~~ ~~物理量~~ ~~物理量~~

$$\tilde{H}_e \sim -\nabla^2: \varphi(t) \approx \varphi_m + \int_{-\infty}^t \tilde{H}_e(t') \varphi_m dt'.$$

$$\bar{A}_m = \bar{A}(t) \approx \int d\vec{r} \psi_m^* A(t) \psi_m$$

$$+ \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \int d\vec{r} \psi_m^* [A(t), \tilde{H}_e(t')] \psi_m.$$

$$\bar{A}(t) - \bar{A}_m < m |A|_m > = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' < m |[A(t), \tilde{H}_e(t')]>$$

对统计学

$$\langle \bar{A} \rangle_T = \sum_m \frac{1}{Z_A} e^{-(E_m - \mu)/k_B T} \bar{A}_m$$

$$(Z_A \text{ 是 } E \text{ 配分函数}, \frac{1}{Z_A} e^{-(E_m - \mu)/k_B T} = p_m)$$

$$= \sum_m p_m \bar{A}_m = \text{Tr} \bar{P} \bar{A}$$

Kubo 和 Green 函数理论可由 P. 玻恩和 W. 海森堡
提出. (见苏氏经典书, 和邵书.)

下面举二例.

例 1. 对电子加冲量型脉冲扰动.

$$V(\vec{r}, t) = V_0 e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}} \delta(t)$$

$$H_e = -e V_0 \int d\vec{r} \hat{n} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}} \delta(t).$$

\hat{n} 是粒子密度算符. 按前面讨论

$$\delta \hat{n}(\vec{r}, t) = i e V_0 \int d\vec{r}' \langle [\hat{n}(\vec{r}, t), \hat{n}(\vec{r}', 0)] \rangle_{t \rightarrow 0} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}'}$$

$$i \langle [\hat{n}(\vec{r}, t), \hat{n}(\vec{r}', 0)] \rangle_{t \rightarrow 0}$$

是微扰双极子振荡系数, 如果系统是均勻的,
它是 $\vec{r} \cdot \vec{r}'$, $t \rightarrow 0$ 时

③ Fourier 变换

(1)

$$\int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} D(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} - i \omega(\vec{k}) t$$

$$\delta \mathbf{c}(\vec{r}, t) = e V_0 D(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega(\vec{k}) t}$$

对 (考虑 H_0 , $D(\vec{k})$ 可以求出, 则冲量算子系
统波函数可以求出.

例 2. ④ 电导率. 假设我们用类似的方法
来求电导率的一般表达式:

$$H_e = - \int d\vec{r} \vec{j} \cdot \vec{A}, \quad \vec{A} \text{ 是外电场矢量}$$

$$\vec{j} = \vec{j}_1 - \frac{e^2}{m} \hat{n}(\vec{r}) \vec{A}(\vec{r}),$$

$$\vec{j}_1 = \frac{i e}{2m} \left((\nabla - \nabla') \psi(\vec{r}) \psi(\vec{r}') \right)_{\vec{r}=\vec{r}'}$$

在外场时, $\langle \vec{j} \rangle = \langle \vec{j}_1 \rangle = 0$.

根据线性响应公式:

$$\langle \vec{j}_a(\vec{r}, t) \rangle = \sum_{b=1}^3 \int d\vec{r}' dt' K_{ab}(\vec{r}, t; \vec{r}', t') A_b(\vec{r}', t')$$

由 $\nu \sim \omega / k_B T$, $\langle \vec{j}_a \cdot \vec{j}_b \rangle = 0$, 微扰算子的反通
知 \vec{j}_a .

$$K_{ab} = -\frac{e^2 n}{m} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t') \delta_{ab}$$

$$+ i \langle [\vec{j}_a(\vec{r}, t), \vec{j}_b(\vec{r}', t')] \rangle \delta(t - t')$$

④ Fourier 变换

$$\langle \vec{j}_a(\vec{r}, t) \rangle = \int \frac{d^3 k d\theta}{(2\pi)^4} j_a(\vec{k}, t) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega t}$$

$$(t \rightarrow 0) K_{ab}(\vec{r}, t; t') = \int \frac{d^3 k d\theta}{(2\pi)^4} K_{ab}(\vec{k}, \theta) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega t}$$

$$A_b(\vec{k}, t) = \int \frac{d^3 k d\theta}{(2\pi)^4} A_b(\vec{k}, \theta) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega t}$$

$$j_a(\vec{k}, \theta) = \sum_{b=1}^3 K_{ab}(\vec{k}, \theta) A_b(\vec{k}, \theta)$$

看电场是 \vec{A} 的作用

$$A_b(\vec{k}, \theta) = \frac{1}{i\theta} F_b(\theta) \delta(\vec{k})$$

$$j_a(\theta) = \sum_{b=1}^3 K_{ab}(0, \theta) F_b(\theta) \delta(\vec{k})$$

$$G_{ab}(\theta) = \frac{1}{i\theta} K_{ab}(0, \theta) \text{ 是电导率张量.}$$

$$\text{由上得: } \sigma_e = \frac{e^2}{3V} \int_0^\infty dt \int_0^B d\vec{x} \text{Tr} \vec{J} \cdot \vec{J} e^{-iL t} \rho_0.$$

§8.6 量子力学基础：量子波动

前面讲的是经典力学后量子力学。于是由于是经典波，波函数表示波动不能用~~于~~微扰论密级表示，这时，体系的状态是~~接~~于局域平行，我们称作量子力学波动（见前章，图8.12）。体系 Hamiltonian 是

$$\begin{aligned} \vec{p} &= m\vec{v} \\ \text{或 } \vec{p} &= -i\hbar\nabla \\ H &= \int H(\vec{r}) d^3r \\ (\text{同时 } \delta n, \text{ 对经典取 } H(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N E_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)) \\ E_i &= \frac{\hbar^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} U(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \end{aligned}$$

~~只对经典取~~ ~~只对经典取~~

$$N = \int d^3r N(\vec{r}).$$

d^3r 是一个微元体，宏观上一维之，至 d^3r 内，体系接近平行态。~~只对经典取~~ 对于 local，~~且~~ 局域平行态~~且~~ 局域密级解也

~~$\rho(\vec{r}) = \dots$~~

$$\rho(\vec{r}) \sim e^{-\beta(\vec{r}) H_0(\vec{r})}$$

$$H_0(\vec{r}) = H(\vec{r}) - \mu(\vec{r}) N(\vec{r})$$

(19)

$$\delta P = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' (L P_L + L \delta P(t'))$$

(19) 约化得

$$\delta P = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' L P_L + -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \left(\frac{-i}{\hbar} L \int_{-\infty}^{t'} dt'' (L P_L + L \delta P(t'')) \right)$$

$$= -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' L P_L + \left(\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_{-\infty}^t dt' L \left(\int_{-\infty}^{t'} dt'' L P_L \right)$$

$$+ \left(\frac{i}{\hbar} \right)^3 \int_{-\infty}^t dt' L \int_{-\infty}^{t'} dt'' L \int_{-\infty}^{t''} dt''' L P_L + \dots$$

$$= -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' e^{-\frac{i}{\hbar} L(t-t')} L P_L = -\frac{i}{\hbar} \int_0^P e^{-\frac{i}{\hbar} L t'} L P_L dt'$$

~~$\cancel{\frac{i}{\hbar} L P_L}$~~ $S_Q = -\frac{i}{\hbar} L S_Q$

$$= -\frac{i}{\hbar} [H, \int \beta(\vec{r}) (H(\vec{r}) - \mu(\vec{r}) N(\vec{r})) d^3r]$$

$$= -\frac{i}{\hbar} [H, \bar{\beta} S_Q] + -\frac{i}{\hbar} [H, \int \frac{\partial \beta(\vec{r})}{\partial \vec{r}} \cdot \nabla (H - \mu N) d^3r]$$

~~$\cancel{\frac{i}{\hbar} L P_L}$~~ $= -\frac{i}{\hbar} L \int \frac{\partial \vec{P}}{\partial \vec{r}} \cdot \nabla (H - \mu N) d^3r.$

P. 正比于 $\vec{\beta}$ 或 $\beta \mu$ 一样反。

系位于局域平行态~~且~~ 局域密级解 (14)

$$P_L = N_L^{-1} e^{-i S_Q}$$

$$S_Q = \int \beta(\vec{r}) [H(\vec{r}) - \mu(\vec{r}) N(\vec{r})] d^3r.$$

N_L 是~~且~~ -1 个， $\beta(\vec{r}) = 1/k_B T(\vec{r})$ ， $N(\vec{r})$ 是 local 波函数。 $T(\vec{r})$ ， $\mu(\vec{r})$ 在空间各处的性状没~~了~~ 变化。但局域平行态~~且~~ 局域密级解 P_L 不能直接求出它的密度， P_L 是密级解的全部，没有加~~且~~ 修正项：

$$P = P_L + \delta P,$$

P 满足演化方程：

$$i \frac{\partial P}{\partial t} = \cancel{H}, [H, P] = L P$$

||

$$\cancel{i \frac{\partial \delta P}{\partial t}} = L P_L + L \delta P$$

$$\therefore \delta P(t) = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' e^{-i L(t-t')/\hbar} \cancel{e^{i L(t-t')/\hbar}} \cancel{(P_L(t'=0))}.$$

$$[H, P_L] = [H, \frac{1}{N_L} e^{-S_Q}]$$

$$= \frac{1}{N_L} [H, -S_Q] + \frac{1}{N_L} [H, (S_Q)_{H_L}] + \dots$$

$$= -LS_Q + \frac{1}{N_L} \cancel{[L(S_Q) \otimes S_Q]} + \dots$$

$$= -LS_Q \left(\frac{1}{N_L} (1 - S_Q) + \dots \right) = -LS_Q P_L.$$

(由~~且~~ $L S_Q$ 与~~且~~ $\frac{\partial P}{\partial \vec{r}}$ 是小量， $\therefore P_L \approx p_0$)

$$\approx -LS_Q P_0$$

$$= - \int d^3r \left[\beta(\vec{r}) [H(\vec{r}) - \mu(\vec{r}) N(\vec{r})] \right] P_0.$$

$$P_0 = e^{-\bar{P}(H - \bar{\mu} N)} / \text{Tr} e^{-\bar{P}(H - \bar{\mu} N)}$$

\bar{P} 和 $\bar{\mu}$ 是 $\beta(\vec{r})$ 和 $\mu(\vec{r})$ 在~~且~~ 平均值。

由~~且~~ 反守恒： $\frac{\partial H(\vec{r})}{\partial t} + \vec{D} \cdot \vec{J}(\vec{r}) = 0$

又~~且~~ 守恒： $\frac{\partial N}{\partial t} + \vec{D} \cdot \vec{J}(\vec{r}) = 0$.

$$\Rightarrow -\frac{i}{\hbar} L H(\vec{r}) = -\vec{D} \cdot \vec{\alpha}(\vec{r}), -\frac{i}{\hbar} L N(\vec{r}) = -\vec{D} \cdot \vec{\alpha}(\vec{r})$$

$\vec{\alpha}(\vec{r})$ 和 $\vec{J}(\vec{r})$ 是随~~且~~ 1² 和~~且~~ 1²。

$$\therefore L_{\vec{P}_e} = \int d\vec{r}$$

$$L_{P_{eL}} = -i \int d\vec{r} [\vec{P}(\vec{r}) \nabla \cdot \vec{\mathcal{Q}}(\vec{r}) - P^k \cdot \nabla \vec{J}] \rho_0 \\ = -i \int d\vec{r} [\vec{\mathcal{Q}} \cdot \nabla \vec{P}(\vec{r}) - \vec{J} \cdot \nabla (\vec{P}^k)] \rho_0 \\ = i \int d\vec{r} [\vec{J}_e \cdot \nabla \vec{P} - \vec{P} \cdot \nabla (\frac{\partial \vec{P}}{\partial n}) \vec{J}] \rho_0 \\ \vec{J}_e = \vec{Q}(\vec{r}) - h \vec{J}(\vec{r}), h = \mu - T(\frac{\partial \vec{P}}{\partial \vec{J}})_h.$$

$h(\vec{r})$ 是 local 量, n 是平均密度。

对 \vec{J} 的平均 $\langle \vec{J} \rangle$, 我们知道, \vec{J} 在场强层, 在平衡态时 $\text{Tr } \vec{B}(\vec{r}) \rho_0 = 0 \dots$

$$\langle \vec{B}(t) \rangle = \text{Tr} (\vec{B}(\vec{r}) \otimes \delta \rho) \\ = -i \int_0^\infty dt' \text{Tr} \vec{B}(\vec{r}) e^{-iLt'} L_{P_L} \rho_0 \\ = \int_0^\infty dt' d\vec{r}' \text{Tr} \vec{B}(\vec{r}) e^{-iLt'} [\vec{J}_e(\vec{r}') \cdot \nabla \vec{P} \\ - \vec{P} \left(\frac{\partial \vec{P}}{\partial n} \right)_T \vec{J}(\vec{r}')] \rho_0$$

若 $T(\vec{r})$ 是空间均一的, $\frac{\partial \vec{P}}{\partial \vec{r}}$ 不, 则可得:

$$\langle \vec{J} \rangle = -D \nabla n, \text{ 打散子数}$$

$$D = \beta \left(\frac{\partial \vec{P}}{\partial n} \right)_T \frac{1}{3V} \int_0^\infty dt \text{Tr} \vec{J} \cdot \vec{J} e^{-iLt} \rho_0.$$

$$= \frac{1}{e^2} \left(\frac{\partial \vec{P}}{\partial n} \right)_T e^2 \beta \sigma_e$$

$$\sigma_e = \frac{e^2 \beta}{30V} \int_0^\infty dt \text{Tr} \vec{J} \cdot \vec{J} e^{-iLt} \rho_0. \quad (S.2.10)$$

是电导率. ($\propto \sigma_{ab}(v) = \frac{1}{iV} K_{ab}(0, v) \text{ dv/g}$)

$$\cancel{\text{由 } \vec{J} \rightarrow \vec{J} + \vec{J}_e \Rightarrow \vec{J} = \vec{J}_e} \quad ; \vec{V} \rightarrow \frac{1}{\beta} = T.$$

粒子扰动造成的一流体取值法与耗散系数
 (1) 由速率、扩散系数) \rightarrow 粒子 \rightarrow 有时称为(-)耗散-时变定理. (\because 一流-流
 互取反冲速度引起时变). 布朗运动(\rightarrow 外迫
 力 \rightarrow 时变 \rightarrow 存在耗散-流 \rightarrow 第二)
 耗散-时变定理. 这里时变是随外力 \vec{F}
 而变.

若 \vec{J} 变, \vec{n} 是空间均一. (1.1)

$$\langle \vec{B} \rangle = \frac{1}{V} \int_0^\infty dt \text{Tr} \vec{B} e^{-iLt} [\vec{J}_e \cdot \nabla \vec{P} - \vec{P} \left(\frac{\partial \vec{P}}{\partial n} \right)_T \vec{J} \cdot \nabla \vec{n}] \rho_0.$$

$$\vec{B} = \int d\vec{r} \vec{B}(\vec{r}), \vec{J} = \int d\vec{r} \vec{J}(\vec{r}), \vec{J}_e = \int d\vec{r} \vec{J}_e(\vec{r}).$$

若 \vec{B} 有均一梯度, 但 $\vec{J} \neq 0$, 则 $\vec{J}_e = \vec{Q}$, $\vec{J} = \vec{Q}$,
 $\therefore \langle \vec{Q} \rangle = \frac{1}{V} \int_0^\infty dt \cancel{\text{Tr} \vec{Q} \cdot \vec{J} e^{-iLt}} \text{Tr} (\vec{X} \cdot \vec{Q}) \vec{Q} e^{-iLt} \rho_0.$

$$\langle \vec{Q} \rangle = \cancel{K \nabla T} \cancel{+ K \nabla \cdot \vec{J} \cancel{+ K \nabla \cdot \vec{Q} \cancel{+ K \nabla \cdot \vec{J}}} \cancel{+ K \nabla \cdot \vec{B}}$$

$$\langle \vec{Q} \rangle = -K \nabla T = -K \nabla \frac{T}{3} = +K \nabla^2 \nabla \cdot \vec{P} \quad (k_B = 1)$$

$$\vec{P} \text{ 方向}, \vec{P} \cdot \vec{Q} = \vec{P} \cdot (\vec{A} \cdot \vec{Q}) \vec{Q} = (A_x R_x Q_x + A_y R_y Q_y + A_z R_z Q_z) \vec{Q}$$

而 \vec{Q} 为梯度 $\nabla \cdot \vec{P}$. $= A_x Q_x Q_x + A_y Q_y Q_y + A_z Q_z Q_z$

$$\therefore \langle \vec{Q} \rangle = \underbrace{\left(\frac{1}{3k_B T^2 V} \int_0^\infty \text{Tr} \vec{Q} \cdot \vec{Q} e^{-iLt} \otimes \rho_0 dt \right)}_{K \text{ 扩散}} \nabla \cdot \vec{P}$$

S.8.7 附带观察: ~~166~~ 153 (1)

附带一般-统计物理书中都是单独讲一章. 涉及到经典力学的统计物理. 而且补充的偏微分方程也有点麻烦. 所以, 我们把附带讲在第二章. 附带讲的是一个色圆球和一些物理量. 由物质状态的不连续性引起. ~~简单问题~~
 另一类是随外力引起的附带. 这是一类研究问题. 在讲色圆球时, 我们说正则子流与大通量接触, 通过能带会周期性地引起附带.

$$\sqrt{(E-E)^2/E} \sim 1/N.$$

至多子极限 ($n = \frac{N}{V}$ fixed when N and $V \rightarrow \infty$).
 这种广义的近似方法叫作广义子流. 至多子流, 可以同时有附加的子流. 即 $\sim 1/N$.
 这些子流用分子有微扰时流的广义子流来表示, 它们计算很直接, 但一些没有物理意义的, 例如大离散强度的附带, 不适用. 在这里我们只讨论广义子流及广义子流的应用, 及讨论广义子流的简单应用.

§8.4.1 在恒温下的理论

(11)

(Smoluchowski-Einstein 方程)

对于处于平衡状态的分子，玻尔兹曼分布平衡态
概率是 $S = k_B \ln W_{\max}$, 其中 $W_{\max} = e^{\frac{S}{k_B}}$

偏概率 $W = e^{S/k_B}$

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

系统处于平衡状态意味着 $\Delta E = 0, \Delta V = 0$.

对于理想气体，条件变为 $\Delta E + \Delta E_e = 0, \Delta V + \Delta V_e = 0$.
 $e^{\Delta S/k_B}$ 表示外部 ΔV 为零时 $E + E_e$ 的值

$$\therefore W_T = W_{T, \max} = e^{(\bar{S} + \Delta S_e)/k_B}$$

$$= W_{\max} e^{(\Delta S + \Delta S_e)/k_B}$$

$$= W_{\max} e^{(\Delta S - \Delta E - p\Delta V)/k_B T}$$

$$= W_{\max} e^{-(\Delta F + p\Delta V)/k_B T}$$

$$\Delta F = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right) \Delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T (\Delta V)^2 + \dots$$

$$- \frac{\partial F}{\partial V}$$

如果假设 $T, M = \text{const}$, 则 $N = \rho V$ ①式.

$$\Rightarrow \Delta M = \Delta \rho V + \rho \Delta V = 0 \Rightarrow \frac{\Delta \rho}{\rho} = -\frac{\Delta V}{V}$$

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

$\rho = \frac{N}{V}$, 故 $\sqrt{\Delta \rho^2} \propto \sqrt{\Delta N}$.

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

一般

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

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

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

对理想气体, $\left(\frac{\partial V}{\partial \rho} \right)_T = -\frac{V}{\rho} = -\frac{V^2}{N k_B T}$

$$\Rightarrow \frac{(\Delta N)^2}{N^2} - \frac{k_B T}{V^2} \left(-\frac{V^2}{N k_B T} \right) \propto \frac{1}{N} \quad \checkmark$$

与实验结果符合一致.

$$W_T \approx W_{\max, T} \exp \left(\frac{1}{2k_B T} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \right)$$

这就是玻尔兹曼分布概率. ②式
加上 ΔV 的偏差可以写

$$\overline{(\Delta A)^2} = \int (\Delta A)^2 W d(\Delta A) / \int W d(\Delta A) \propto k_B T$$

$$\overline{(\Delta V)^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (\Delta V)^2 \exp \left[-\frac{1}{2k_B T} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \right] d(\Delta V)}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\frac{1}{2k_B T} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \right] d(\Delta V)}$$

$$= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (\Delta V)^2 \frac{k_B T}{(\frac{\partial P}{\partial V})_T} \frac{1}{2\sqrt{\pi}} d(\exp \left(\frac{1}{2k_B T} (\frac{\partial P}{\partial V})_T (\Delta V)^2 \right))}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left(\frac{1}{2k_B T} (\frac{\partial P}{\partial V})_T (\Delta V)^2 \right) d(\Delta V)}$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta V (k_B T)}{(\frac{\partial P}{\partial V})_T} \exp \left(-\frac{1}{2k_B T} (\frac{\partial P}{\partial V})_T \right) | (\Delta V)^2 |_{-\infty}^{+\infty}$$

$$- k_B T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = - k_B T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

$$\therefore \frac{\overline{(\Delta V)^2}}{V^2} = - \frac{k_B T}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

如果假设分子数 N 不变, 则 ΔV 为常数
 $\therefore \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial P^2} \right)_T = 0$, 即 ΔV 为常数 $\Delta F \propto (\Delta V)^2$.

$$\Delta F = -p\Delta V - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T (\Delta V)^2 + \dots$$

$$\therefore W = W_{\max} \exp [-\alpha X^2]$$

$$\alpha = \frac{1}{24k_B T} \left| \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T \right|, X = \Delta V$$

$$\overline{(\Delta V)^2} = \frac{\int_0^\infty X^2 e^{-\alpha X^2} dX}{\int_0^\infty e^{-\alpha X^2} dX} = \frac{\Gamma(\frac{3}{2})}{\Gamma(\frac{1}{2})} \frac{1}{\alpha^{\frac{1}{2}}} = 0.338 \left[\frac{1}{24k_B T} \right]^{\frac{1}{2}}$$

对液体和固体气体,

$$P_C = \frac{a}{27b^2}, V_C = 3b, T_C = \frac{8a}{27bR}$$

$$\text{液体蒸气方程: } (p + \frac{a}{V})(V - b) = RT$$

$$\Rightarrow p = \frac{3RT}{3V - V_C} - \frac{9RT_C V_C}{8V^2}$$

$$\therefore V = \frac{N}{N_A} V, \left(V_C = \frac{N}{N_A} V_C \right), N_A = 6.02 \times 10^{23}$$

$$p = \frac{3NkT}{3V - V_C} - \frac{9NkT_C V_C}{8V^2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V^3} \right)_T = -\frac{48NkT}{(3V - V_C)^4} + \frac{27NkT_C V_C}{V^5}, \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T_C} = \frac{27NkT_C}{8V_C^2}$$

$\therefore \nabla \ln P = 0$,

$$C(\vec{r}) = \langle \Delta n(\vec{r}) \Delta n(0) \rangle$$

$$\text{设 } \Delta n(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_i \tilde{n}_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \\ \Delta n^*(\vec{r}) = \Delta n(0) \Rightarrow \tilde{n}_i^* = \tilde{n}_{-i}$$

$$|\tilde{n}_i|^2 = \int d\vec{r} d\vec{r}' (\Delta n(\vec{r}) \Delta n(\vec{r}')) e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}-\vec{r}')}$$

$$\langle |\tilde{n}_i|^2 \rangle = \int d\vec{r} d\vec{r}' \langle \Delta n(\vec{r}) \Delta n(\vec{r}') \rangle e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}-\vec{r}')} \\ = V \int d\vec{R} \langle \Delta n(\vec{R}) \Delta n(0) \rangle e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}} = V \tilde{C}(\vec{q})$$

$$\therefore C(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_i \langle |\tilde{n}_i|^2 \rangle e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}$$

~~由 $\nabla f = 0$~~ , $W = W_{\max} e^{-(\Delta F + PV)/kT} = W_{\max} e^{-\Delta F/kT}$

$$\Delta F = \int (f - \bar{f}) d\vec{r}$$

$f(\vec{r})$ 是单体体积 local free energy. 若同
之, Δf 可得由 ∇f :

$$\Delta f = \frac{a}{2} (\Delta n)^2 - \frac{b}{2} (\Delta n)^2 \quad (\int_{n=0}^{\infty} n^2 d\vec{r} =$$

(~~由 $\nabla f = 0$~~ 得), 由能展开最低阶是 $(\Delta n)^2$.
 ΔF 在半径 Δf 在空间依赖. 而 ∇f 为 0.
这是 Landau-Ginzburg 理论.

$$\langle |\tilde{n}_i|^2 \rangle = \int \frac{\pi}{V} d\tilde{n}_i |\tilde{n}_i|^2 V / \int \frac{\pi}{V} d\tilde{n}_i V. \quad (16)$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} d\tilde{n}_i |\tilde{n}_i|^2 W / \int_{-\infty}^{+\infty} d\tilde{n}_i W \quad (\text{Gauss 分布})$$

$$= \frac{\sqrt{kT}}{a+b\tilde{q}^2}$$

$$\therefore C(\vec{r}) = \frac{kT}{V} \sum_i \frac{1}{a+b\tilde{q}^2} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \\ = \Rightarrow kT \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{q} \frac{1}{a+b\tilde{q}^2} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \\ = \frac{kT}{(2\pi)^3} \int d\vec{q} \frac{1}{a+b\tilde{q}^2} \int_0^{\infty} dt e^{i\vec{q} \cdot \vec{r} c_m t} \\ = \frac{kT}{4\pi b} \frac{1}{t} e^{-t/3}, \quad t = \sqrt{\frac{b}{a}}, \sim (T-T_c)^{1/2}$$

这 mean field 模型一致. \downarrow 具体表达.

至 ~~讨论~~ 讨论时, 我们讲了冲高模型
带扰动, $D(\vec{q})$ 在对称相中, \downarrow 在非
对称相中很远, 这可与 $\langle |\tilde{n}_i|^2 \rangle$ 相关.

由插图, $a = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_T$ (见书第 57 页)

而到局部分子 $\left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_T = 0 \therefore a = a_0 (T-T_c)$.

$$\nabla h(\vec{r}) = \nabla \Delta n(\vec{r}) = \sum_i \tilde{n}_i^* e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \\ = \frac{1}{V} \sum_i \tilde{n}_i^* i\vec{q} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} = \frac{1}{V} \sum_i \tilde{n}_i^* (i\vec{q}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \\ (\nabla F(\vec{r}))^2 = \frac{1}{V} \sum_i \tilde{n}_i^* \tilde{n}_i \vec{q} \cdot \vec{q} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}}$$

$$\therefore \Delta f = \frac{1}{V} \sum_i \tilde{n}_i^* \tilde{n}_i \left(\frac{a}{2} + \frac{b}{2} \vec{q} \cdot \vec{q} \right) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}}$$

$$\Delta F = \int d\vec{q} d\vec{r} \Delta f = \frac{1}{2V} \sum_{i,i'} \tilde{n}_i^* \tilde{n}_i \left(\frac{a}{2} + \frac{b}{2} \vec{q} \cdot \vec{q} \right) \delta_{ii'}$$

$$= \frac{1}{2V} \sum_i (a + b\vec{q}^2) |\tilde{n}_i|^2$$

$$\therefore W = W_{\max} \exp \left(-\frac{1}{2kT} \sum_i (a + b\vec{q}^2) |\tilde{n}_i|^2 \right)$$

$$= W_{\max} \prod_i \exp \left(-\frac{a+b\vec{q}^2}{2kT} |\tilde{n}_i|^2 \right).$$

这式子表明, 宏观性质运动是 local 的. 不同
物种之间是独立. 是 Gauss 分布. (小尺寸的).

3.8.1 液体模型: 随机行走和布朗运动

关于布朗运动, 我们已经了解不少故事. 说的是在
在这样宏观上, 微观上都做随机的布朗运动. 采用
斯托克斯-爱因斯坦正确地解释了布朗运动. 对分子
而言, 或运动或停止或向左或向右运动. 现在,
“布朗运动”代表广义的“微粒”在广泛的随机
“走”(即下)随机运动. 是一个重要的物理现象.

3.8.1 随机方程

用随机方程可以对布朗运动作一些预言直接
理解. ~~随机方程~~ 布朗运动 $\sim 10^{-5} - 10^{-6} \text{ cm}$

~~为什么~~ 大小. 受 ~~什么~~ 两种力作用

① 重力 \vec{g} , 制动, 动力, 引力, 液体-粘滞力,
等.

② 固体碰撞, 表面摩擦, 例 10^{-4} cm m/s ,
液体碰撞数 10^{22} cm^{-3} , 则碰撞次数为 $10^{22-4} / \text{秒}$
碰撞次数为 10^{18} cm^{-3} , “ ” “ ” “ ” “ ” “ ”
“ ” 10^{-18} sec 为碰撞持续时间. 可以计算
力为随机力 \vec{F} .

$$\therefore \text{布朗运动满足牛顿第二定律}$$

$$m \frac{d\vec{u}}{dt} = \vec{F}_0 + \vec{F}_1(t) + \vec{F}_2(t). \quad (\vec{u} \text{ 是速度})$$

例如，考虑在水平方向 (x) 上的投影，受到重力影响，只有粘滞力 $-2u_x \equiv -2u$, $F_2(t) = X(t)$.

$$m \frac{du}{dt} = -2u + X(t)$$

这还是朗之万方程.

$$m \times \frac{dx}{dt} = -x \times \frac{dx}{dt} + x \times X(t).$$

$$\frac{m}{2} \frac{d^2 x}{dt^2} - m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = -\frac{\alpha}{2} \frac{dx^2}{dt^2} + x X(t)$$

对大数布朗运动求解平均

$$\frac{m}{2} \frac{d^2 \langle x \rangle^2}{dt^2} - m \langle u^2 \rangle = -\frac{\alpha}{2} \frac{d \langle x^2 \rangle}{dt} + \langle x X \rangle = 0.$$

由能守恒定理, $m\bar{u}^2 = kT$.

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

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

若至 $t=0$, $\langle x^2 \rangle$ 和 $\frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = 0$. 则

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

$$\begin{aligned} \therefore n(x, t+\tau) &= \int_{-\infty}^{+\infty} f(x-x', \tau) n(x', t) dx' \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} f(\tilde{x}, \tau) n(\tilde{x}-x, t) d\tilde{x} \\ x &\sim x' \\ x &\sim \tilde{x} \\ \therefore x &\sim \tilde{x} \end{aligned}$$

$$f(x, \tau) = f(-x, \tau).$$

又因为, 则

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

$$\text{设 } \tilde{x}, \quad n(x-\tilde{x}, t) = n(x, t) - \frac{3}{2} \frac{\partial n}{\partial x} + \frac{1}{2} \frac{3^2}{2} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \dots$$

设 \tilde{x} 为 $n(x-\tilde{x}, t)$ 在 \tilde{x} 处很短, 则

$$n(x, t+\tau) \approx n(x, t) + \tau \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{1}{2} \tau^2 \frac{\partial^2 n}{\partial t^2} + \dots$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\tilde{x}, \tau) \left(n(x, t) - \frac{3}{2} \frac{\partial n}{\partial x} + \frac{1}{2} \frac{3^2}{2} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \right)$$

$$= n(x, t) + \frac{1}{2} \langle \tilde{x}^2 \rangle \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}, \quad D = \frac{\langle \tilde{x}^2 \rangle}{2\tau} \quad \text{扩散系数.}$$

\therefore 布朗运动就是扩散过程.

$$在 t \ll \tau, \text{ 则 } \langle x \rangle = \sqrt{\frac{2kT\tau}{m}}$$

$$\left(\frac{\tau}{\tau} - (1 - e^{-\frac{\tau}{\tau}} - \frac{1}{2} e^{-\frac{\tau}{\tau}}) \right) = \frac{kT}{m} \tau^2 = \langle u^2 \rangle \tau^2$$

这就是说, 当观察时间 $t \ll \tau$ 时, 扩散满足牛顿第二定律

即 $\ddot{x} = 0$.

$$\langle x^2 \rangle \approx \frac{2kT\tau}{m} t = \frac{2kT}{\tau} t = 2DT.$$

爱因斯坦通过计算 $\langle x^2 \rangle \propto t$ 得到了扩散系数的推导. (可以估算, 对水中大分子 $\sim 10^{-5} \text{ cm m}^{-2}$, $\tau \sim 10^{-7} \text{ s}$, 这意味着比沉降慢 10¹² 倍, 在 1 秒内扩散 $\sim 10^{-12} \text{ m}$)

§8.8.2 布朗运动扩散

布朗运动用微扰扩散解得结果可以更好地推广到其他类型的过场, 而且可以推广到非随机场.

设 $n(x, t) dx$ 是在 t 时刻 x 与 $x+dx$ 之间重量为 $f(x, t) dx$ 的 Brownian 分子数. $n(x, t)$ 是分子密度. $\int f(x, t) dx$ 是在 t 时刻处于 $x \sim x+dx$ 时被吸收在 $(x, x+dx)$ 之间的分子数.

上面方程改写为

$$\frac{\partial}{\partial t} n(x, t+\tau) = -D \frac{\partial^2}{\partial x^2} (x, t+\tau) = 0$$

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

$$\therefore \frac{\partial}{\partial t} f(x-x', t) - D \frac{\partial^2}{\partial x'^2} f(x-x', t) = 0$$

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

设 $f(x, t) = 0$ 且 $\lim_{x \rightarrow \infty} f(x, t) = 0$

$$\text{由 } \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, t) dx = 1, \text{ 且 } f(x, t) = 0, \text{ if } x \neq 0,$$

$$\therefore f(x, t) = g(x).$$

$$\therefore f(x, t) = \frac{1}{2\pi D t} e^{-x^2/4Dt}.$$

$$\Rightarrow \langle \tilde{x}^2 \rangle = 2Dt. \quad \text{这是爱因斯坦的结论.}$$

以后将证明, 这方程是随机过程

Master 方程对于 Brown 运动的解

例.

讲义方程 \Leftrightarrow Master 方程, 从力学看, 一是经典力学, 二是 Schrödinger 方程, 对于经典或量子场论~ 定义方程. 后者更容易推广到多维空间.

~~§8.8.3 布朗运动中时间函数~~

在非惯性相对论理论时，我们看到是能函数的
空间和时间一维的。在 Brownian 运动中，随机力 $F(t)$
被设为 \propto 时间无量。但布朗运动 $F(t)$ 是 rJ/m
是取何值呢？为此，我们考虑 $\langle u(t) \rangle$ 。

$$\text{胡适方程中取 } u(t) = f(t) e^{-t/\tau}$$

$$\frac{dg(t)}{dt} e^{-t/\tau} = -\frac{g(t)}{\tau} + \frac{x(t)}{m}$$

$$\Rightarrow \frac{dg(t)}{dt} = e^{t/\tau} (x(t)/m) = A(t)$$

$$\begin{aligned} g(t) &= e^{-t/\tau} \int_0^t e^{t'/\tau} A(t') dt' + \text{常数} \\ u(t) &= e^{-t/\tau} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' e^{(t-t'')/\tau} A(t') A(t'') \end{aligned}$$

$$u(t) = u(0) e^{-t/\tau} + e^{-t/\tau} \int_0^t e^{t'/\tau} A(t') dt'$$

$$\begin{aligned} \bar{u}(t) &= u^2(0) e^{-2t/\tau} + 2u(0) e^{-2t/\tau} \int_0^t e^{t'/\tau} A(t') dt' \\ &\quad + e^{-2t/\tau} \int_0^t dt' dt'' e^{(t-t'')/\tau} A(t') A(t'') \end{aligned}$$

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

$$t \rightarrow \infty, \langle u^2(\infty) \rangle = kT/m,$$

$$\Rightarrow C = \frac{\sqrt{kT}}{m\tau}$$

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

§8.8.4 时滞-耗散定理

我们在前面已经对耗散系数与耗散系数
进行了。耗散系数有空间尺度。因此，耗散
系数有时间尺度与耗散系数之比。在 Brownian
运动中， $\tau = (\frac{d}{m})^2 \Rightarrow \alpha = \frac{m}{\tau} = \frac{m^2}{2kT} C$.

$$= \frac{m^2}{2kT} \int_{-\infty}^{+\infty} dt C(s)$$

$$= \frac{m^2}{2kT} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle A(0) A(s) \rangle$$

$$= \frac{m^2}{2kT} \int_{-\infty}^{+\infty} ds \langle A(0) A(s) \rangle$$

此即为时滞-耗散定理。
在非惯性相对论中，随机力 $F(t)$ 与耗散
系数 C 有关。

$$\langle u^2(t) \rangle = u^2(0) e^{-2t/\tau}$$

$$+ e^{-2t/\tau} \int_0^t dt' dt'' e^{(t+t'')/\tau} \langle A(t') A(t'') \rangle.$$

~~②~~ $\Rightarrow t = \frac{t_1+t_2}{\sqrt{2}}, s = \frac{t'-t''}{\sqrt{2}}$, 代入得 $I =$

$$e^{(t+t'')/\tau} \langle A(t) A(t'') \rangle = e^{2t/\tau} C(s)$$

$$dt' dt'' = ds$$

$$\therefore I = \int ds$$

$$\begin{aligned} I &= \int ds \\ &= \int_0^{t/\sqrt{2}} dt' \int_{-t'}^{t'} ds C(s) ds \\ &\quad + \int_{t/\sqrt{2}}^{t/\tau} dt' \int_{-2t'+t}^{t-t'} ds C(s) ds \end{aligned}$$

~~在 Brownian 运动中， $C(s) = C$ 恒定~~

瞬时，(Markov 过程)， $C(s) = C \delta(s)$.

$$\therefore I = \int_0^{t/\sqrt{2}} dt' e^{2t'/\tau} = C \frac{t}{\sqrt{2}} (e^{2t/\tau} - 1)$$

布朗运动扩散系数 (耗散)

$$D = kT/\tau = \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} du \langle u(t) u(t+s) \rangle$$

在非惯性相对论中 D 由 $\frac{1}{2}$ -度量
决定的 (度量)，此时这里 $u(t)$ 是时间一维的。

在 Kubo 速率论中，扩散系数可以
是时间和空间一维的。

§8.8.5 布朗运动随机的过程：

电路中电压噪声和电流噪声。



$$L \frac{dI(t)}{dt} = -RI(t) + V(t)$$

~~若外电压为 0，即地线共地，~~

在一直流下，仍存在电压噪声和电流
噪声， $\langle I(t) \rangle = 0, \langle V(t) \rangle = 0$.

这时连续声波及随机微分方程是
有布朗运动形式

$$I(t) \leftrightarrow u(t)$$

$$L \leftrightarrow n$$

$$R \leftrightarrow \omega$$

$$V(t) \leftrightarrow X(t).$$

作练习, 请看复变书 - (11.6.6)-(11.6.7).

在电场中, 请看 (即时间 ~ Fourier 变换) 需要从 Brownian motion 立方中考虑很多. 但 $V(t)$ 在 Fourier 变换.

$$\tilde{V}(w) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} V(t) e^{-iwt} dt$$

(电压随频率而振荡)

$$\langle V(t) V(t+s) \rangle = \int dw \int dw' \tilde{V}(w) \tilde{V}(w') e^{iwt+iw'(t+s)}$$

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

$$\frac{1}{4\pi} \int dw dw' \langle \tilde{V}(w) \tilde{V}(w') \rangle e^{iwt+iw'(t+s)} = C \delta(s)$$

$$= C \int dw e^{iws}$$

（1） $\propto T$, = 电子噪声

（2） $\propto R$, 电子丝无噪声. (3) $\langle \bar{V} \rangle \neq 0$, 即 $\langle \bar{V} \rangle \neq 0$, (4) $S(v) \propto v^2$ 无关, 为 white noise. (类似于白光, 各种频率成分都相同).

这种噪声又称为 Johnson noise, $S(v) = 4kTR$ 称为 Nyquist 定理

§8.8.7 Shot noise (量子噪声)

另一种噪声称为 shot noise. 由光子发射电子时阳极 - 地壳引起一大噪声. (Poisson)

* 电子发射是无规则的.

* 电子发射的平均时间极短, 相当于瞬时电流.

设 $n(\tau)$ 为单位时间内发射的光子数. 此时

（无附带） 刺激一个电子引起一个电流 $i(\tau)$.

$i(\tau)$ 在 τ 大时很快衰减到 0. 重积分

$$I(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau n(\tau) G(t-\tau).$$

$$\begin{aligned} \text{③ } \langle \tilde{V}(w) \tilde{V}(w') \rangle &= \langle |\tilde{V}(w)|^2 \delta(w+w') \rangle \\ &= \frac{1}{4\pi^2} \int dw dw' \langle |\tilde{V}(w)|^2 \rangle \delta(w+w') e^{iwt+iw'(t+s)} \\ &= \frac{1}{4\pi^2} \int dw \langle |\tilde{V}(w)|^2 \rangle e^{iwt} \\ \Rightarrow \langle |\tilde{V}(w)|^2 \rangle &= C. \propto w^{-2}. \end{aligned}$$

$$\text{即 } K(s) = \langle V(t+s) V(t) \rangle$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} dw K(w) e^{iwt}$$

$$\Rightarrow K(w) = \frac{C}{2\pi} = \frac{2kT}{2\pi} = \frac{kT}{\pi}$$

$$\begin{aligned} \therefore \bar{V}^2 &= \overline{V(t)^2} = K(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} K(w) dw \\ &= 2 \int_0^\infty K(\omega) d\omega = \int_0^\infty 4\pi K(\omega) d\omega \\ (\omega = 2\pi v) &\Rightarrow S(v) = \int_0^\infty d\omega S(\omega) \end{aligned}$$

$$\therefore S(v) = 4kTR \text{ 是电子数 } \sqrt{n}/2$$

（1.4）
 $\langle n \rangle$ 为平均值, 且

$$\begin{aligned} \langle I(t) \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \langle n \rangle i(t-\tau) d\tau \\ &= \bar{n} \int_{-\infty}^{+\infty} i(t-\tau) d\tau = \bar{n} \cdot e \end{aligned}$$

$i(t-\tau) = \frac{dG(t-\tau)}{d\tau}$ 且, $i(t-\tau)$ 相互独立, $\therefore i(t-\tau)^2$

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

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

对称对射 Shot noise, 且发射都是随机的

$$\therefore \langle \Delta n(\tau) \Delta n(\tau') \rangle \propto \delta(\tau-\tau')$$

（平均地, $\langle \Delta n(\tau) \Delta n(\tau') \rangle = \langle n \rangle \delta(\tau-\tau')$), $\langle n \rangle$

物理意义从 $\langle n \rangle$ 大小决定是否为量子数

$$\langle \Delta n^2 \rangle = \bar{n}$$

$$\langle \Delta I \rangle^2 = \bar{n} \int_{-\infty}^{+\infty} |G(t-\tau)|^2 d\tau = \bar{n} \int_{-\infty}^{+\infty} |G(t)|^2 dt$$

Campbell 定律

谱函数:

$$G(t) = \int S(\omega) e^{i\omega t} d\omega$$

$$\int_0^{+\infty} |G(t)|^2 dt = 4\pi \int_0^{+\infty} |S(\omega)|^2 d\omega$$

$$\therefore \langle (SI)^2 \rangle = 4\pi \bar{n} \int_0^{+\infty} |S(\omega)|^2 d\omega.$$

对于一些简单情况，例如白光， $S(\omega)$ 呈立(矩形)带宽为 $\Delta\omega$ ，
 $\langle (SI)^2 \rangle = 4\pi \bar{n} |S(\omega)|^2 \Delta\omega$.

另一方面， $S(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} G(t) e^{-i\omega t} dt$

若 $\omega t \ll 1$ ， $e^{-i\omega t} \approx 1$.

$$S(\omega) \approx \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} G(t) dt = \frac{I}{2\pi}$$

$$\therefore \langle (SI)^2 \rangle = \frac{2}{\pi} \bar{n} I^2 \Delta\omega \quad (\Delta\omega = 2\pi \Delta\omega).$$

$$= 2\bar{n} I^2 \Delta\omega \quad \langle I \rangle = \bar{n} e.$$

由于 $\langle I \rangle$, $\langle (SI)^2 \rangle$ 和 $\Delta\omega$ 在实验中是确定的，可以用于计算。至于噪声
 在射频中，shot noise 中发射带电粒子
 是 quasi-particle, 以及 e^+ 和 e^- 代替。

可以类比于射频噪声。

(iii) 体积色时， $P_n(x_i; t_i; t_f)$ 时 $\text{P}_n(x_i; t_i; t_f) = P_n(x_i; t_i; t_f)$

$$\text{且}, \quad P_n(x_i; t_i; t_f) = P_n(x_i; t_i; t_f).$$

$$(iv) \quad P_1(x_i; t_i) P_{11}(x_i; t_i; x_i; t_i) = P_2(x_i; t_i; x_i; t_i).$$

$$(v) \quad \int P_{11}(x_i; t_i; x_i; t_i) dx_i = 1.$$

证: $\int P_2(x_i; t_i) dx_i$

$$\begin{aligned} & \int \int P_1(x_i; t_i) P_{11}(x_i; t_i; x_i; t_i) dx_i dx_i \\ &= \int \int P_2(x_i; t_i; x_i; t_i) dx_i = \int P_2(x_i; t_i) dx_i = 1 \end{aligned}$$

$$\downarrow P_1(x_i; t_i) \left[\int dx_i P_{11}(x_i; t_i; x_i; t_i) \right] dx_i$$

由上述得 x_i , t_i

$$\begin{aligned} & P_3(x_i; t_i; x_i; t_i; x_i; t_i) \\ &= P_2(x_i; t_i; x_i; t_i) P_{21}(x_i; t_i; x_i; t_i; x_i; t_i) \\ &= P_1(x_i; t_i) P_{11}(x_i; t_i; x_i; t_i) P_{11}(x_i; t_i; x_i; t_i) \end{aligned}$$

3.8.4 主方程和福克-普朗克方程

3.8.4.1 Master eq. and Fokker-Planck eq.

主方程是马尔科夫(简称为一般)过程。Generally,
 这是一个很复杂的模型。这里我们只研究 Markov
 过程中的方程。Markov 过程是指在一定时间间隔
 内只与前一个时间间隔最近的前一个时间间隔有关
 而更早的时间间隔都没有影响。例如，
 在布朗运动中的速度 $v(t)$, Johnson noise 中的电流 $I(t)$ 。
 设 $X(t)$ 为随机变量 $(x(t), I(t), \dots)$, $P_i(x_i; t_i)$ 表示 X 在
 t_i 时刻取 x_i 的概率。 $P_2(x_i; t_i; x_i; t_f)$ 为 X 在 t_i 时刻
 取值 x_i , 在 t_f 时取 x_i 的概率。 $\dots, P_n(x_i; t_i; \dots; x_i; t_f)$ 。
 条件概率 $P_{11}(x_i; t_i; x_i; t_f)$ 为 X 在 t_i 时刻取值 x_i
 在条件下, 在 t_f 时取值 x_i 的概率。 $P_{11}(x_i; t_i; x_i; t_f)$
 $\dots; x_{k-1}; t_{k-1})$ 为 X 在 t_i 时取值 x_i
 在条件下, 在 t_{k+1} 时取值 x_{k+1} 的概率。

$$(i) \quad \int P_1(x_i; t_i) = 1.$$

$$(ii) \quad \int \underbrace{P_n(x_i; t_i; \dots; x_i; t_f)}_{\times \times \dots \times} \underbrace{x_i}_{\times} = P_{n-1}(x_i; t_i; \dots; x_{n-1}; t_{n-1})$$

我们用时序语言来理解 - i.

$$P_1(x_i; t_i) = |\psi_i(x_i; t_i)|^2 \quad (\text{见前面})$$

$$P_2(x_i; t_i; x_i; t_f) = |\psi_2(x_i; t_i; x_i; t_f)|^2 \dots$$

条件概率: $P_{11}(x_i; t_i; x_i; t_f)$ 可以理解为 $\psi_i(x_i; t_i)$

$$\rightarrow \psi_i(x_i; t_i) \rightarrow \psi_i(x_i; t_f) \rightarrow$$

~~再 $\psi_i(x_i; t_f) \rightarrow \psi_i(x_i; t_f)$~~

$$P_{11}(x_i; t_i; x_i; t_f) = |\psi_i(x_i; t_i) \psi_i(x_i; t_f)|^2$$

$\psi_i(x_i; t_i)$ 是 $\psi_i(x_i; t_f)$

即 $|\psi_i(x_i; t_f)| \sim$ ~~既非 $\psi_i(x_i; t_i)$ 也非 $\psi_i(x_i; t_f)$~~ 。

这样, 我们就很容易理解结果 (i) - (v)。

~~由上可知, 对于~~

$$P_3(x_i; t_i; x_i; t_i; x_i; t_i)$$

$$= P_2(x_i; t_i; x_i; t_i) P_{21}(x_i; t_i; x_i; t_i; x_i; t_i)$$

$$= P_1(x_i; t_i) P_{11}(x_i; t_i; x_i; t_i) P_{11}(x_i; t_i; x_i; t_i)$$

~~且 $t_k < t_i < t_3$, 所以 $\int dx_2$~~

$$P_2(x_i; t_i; x_i; t_i) = \int dx_2 P_{11}(x_i; t_i; x_i; t_i) P_{11}(x_i; t_i; x_i; t_i)$$

1.5 通过事件概率 $P_k(x_1, \dots, x_{k+1} | x_{k+2}, \dots)$ 表明
 t_{k+1}, \dots, t_{k+1} 时刻 $\rightarrow t_1, \dots, t_k$ 时刻 \rightarrow 历史 H .

• 马尔科夫过程:

$$P_{n+1}(x_1, \dots, x_{n+1} | x_n) \\ = P_{Y_1}(x_{n+1} | x_n), \text{ 即 } t_n \text{ 时刻态 } x \\ t_{n+1} \text{ 时刻态 } x_{n+1}. \text{ 即 } -\text{Markov 过程} \Leftrightarrow P_i(x_i, t)$$

$$P_3(x_1, t_1; x_2, t_2; x_3, t_3) \\ = P_2(x_1, t_1; x_2, t_2) P_{Y_1}(x_1, t_1; x_2, t_2) P_{Y_1}(x_2, t_2; x_3, t_3) \\ = P_1(x_1) P_{Y_1}(x_1, t_1; x_2, t_2) P_{Y_1}(x_2, t_2; x_3, t_3). \quad (\because \text{是 Markov } \Rightarrow \text{状态可以看成角})$$

$\forall t_1 < t_2 < t_3$, 同理 $\& x_i$ 独立

$$\frac{P_2(x_1, t_1; x_3, t_3)}{P_1(x_1, t_1)} = \frac{P_1(x_1, t_1)}{P_1(x_1, t_1)} \int dx_2 P_{Y_1}(x_1, t_1; x_2, t_2) P_{Y_1}(x_2, t_2; x_3, t_3)$$

$$\int P_{Y_1}(x_1, t_1; x_3, t_3) = \int dx_2 P_{Y_1}(x_1, t_1; x_2, t_2) P_{Y_1}(x_2, t_2; x_3, t_3)$$

Markov 定律 \Rightarrow Smoluchowski-Chapman-Kolmogorov 方程.

$x_1 \rightarrow$ 在 t 时发生 \rightarrow 概率 $[1 - \int W(x_1, x) dx]$ 不是
 已发生碰撞的概率. $\cancel{\text{不是}}$
 $\therefore [1 - \int W(x_1, x) dx] \delta(x_1, x_2)$ 不是碰撞后 x_2
 概率. $\cancel{\text{碰撞后 }} x_2 \text{ 是 } \tau W(x_1, x_2).$
 $[1 - \int W(x_1, x) dx] \delta(x_1, x_2)$ 是不发生碰撞 x_2 时,
 保持至 $x_2 = x_1$ 的概率, $\delta \tau W(x_1, x_2)$ 和 τ , $\tau x_1 = x_2$
 和 $x_1 \neq x_2$ 的概率之和.

$$P(x_1, t | x_0, t_0) = [1 - \int W(x_1, x) dx] \delta(x_1, x_0) + W(x_1, x_0) \tau \\ = \delta(x_1, x_0) - \tau \int W(x_1, x) dx \cdot \delta(x_1, x_0) + W(x_1, x_0) \tau \\ \therefore \frac{\partial P(x_1, t)}{\partial t} = \frac{1}{\tau} \left[\int P(x_1, t) \delta(x_1, x_0) dx_0 + \int P(x_1, t) W(x_1, x_0) dx_0 \right. \\ \left. - \int P(x_1, t) \delta(x_1, x_0) dx_0 \right] \\ = \int P(x_1, t) W(x_1, x_0) - \int P(x_1, t) W(x_0, x_1) dx_0 \\ = \int [W(x_1, x_0) P(x_1, t) - P(x_1, t) W(x_0, x_1)] dx_0.$$

Master eq.

定理 23 Markov Chain, 存在 $P_j(x_i, t_i) P_i(t_i, t_f)$

向量表示. ~~是 Markov~~

$$\frac{\partial P(x_i, t)}{\partial t} = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{P(x_i, t+\tau) - P(x_i, t)}{\tau}$$

由 $P(x_i, t+\tau) = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \int P(x_i, t+\tau) dx$

$$P(x_i, t+\tau) = \int P(x, t) P(x | x_i, t+\tau) dx$$

$$\Rightarrow \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \int P(x, t) \frac{\partial}{\partial t} P(x, t) \cancel{dx}$$

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{P(x, t+\tau) - P(x, t)}{\tau}$$

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \int P(x, t) [P(x, t+\tau | x_i, t+\tau) \\ - P(x, t+\tau | x_i, t)] dx$$

$$\& \tau \rightarrow 0, P(x_i, t) = \int P(x, t) P(x | x_i, t) dx$$

$$\Rightarrow P(x | x_i, t) = \delta(x - x_i).$$

记 $W(x_i, x_f) \rightarrow t \rightarrow t+\tau$ time interval, x_i 取值 $\ll x_f$
 则在 x_i 附近中单位时间 τ 跳迁概率密度.

~~且 $\tau \int W(x_i, x) dx$ 在 t 间隔内~~

主方程 $\&$ 一阶表示从其他态跳过来
 x_i 的概率密度; 第二阶表示从 x_i 跳过去到其它
 的概率密度. 在矩阵中, 读出同 t 间隔 τ 的
 机制, 也涉及子过程和总过程. 是 τ 项.

下面举一个例子: 对-振子系统. (F. Schwab)

$$\text{密度矩阵: } P(t) = \sum_i W_i(t) |i\rangle \langle i|, \quad \S 10.4$$

$$H = H_0 + V, \quad H_0 |i\rangle = h_i |i\rangle, \quad F_i |i\rangle$$

$\& F_i |i\rangle = F_i |i\rangle$ 是守恒量. V 是微扰哈密顿.

$U(t)$ 在时间 t 时平行

$$P(t+\tau) = \sum_i W_i(t) U(t) |i\rangle \langle i| U^\dagger(t) \quad (\sum_j |j\rangle \langle j| = 1)$$

$$= \sum_i \sum_j W_i(t) \delta(j) \langle j | U(t) | i \rangle \times \delta(i, j) \cancel{U^\dagger(t) | k \rangle \langle k|}$$

$$= \sum_i \sum_j W_i(t) |j\rangle \langle j| U_j(t) U_j^\dagger(t)$$

$$\& U_j(t) = \langle j | U(t) | i \rangle$$

取随机相位 ω , 即忽略非对角项贡献,

$$P(t+\tau) \approx \sum_i \sum_j W_i(t) |j\rangle \langle j| U_j(t) U_j^\dagger(t).$$

$$\equiv \sum_j W_j(t+\tau) |U_{j,i}(t)|^2$$

$$\text{即 } W_j(t+\tau) = \sum_i W_i(t) |U_{j,i}(t)|^2$$

$$\therefore W_j(t+\tau) - W_j(t) = \sum_i (W_i(t) - W_j(t)) |U_{j,i}(t)|^2$$

$(\because \sum_i |U_{j,i}(t)|^2 = 1)$ ($i=j$, $|U_{i,i}(t)|^2$ 出現重複.)

\Rightarrow $|U_{j,i}|^2$, 用微扰论, (Fermi Golden rule.)

$$|U_{j,i}|^2 = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\sin \omega_{j,i} \tau}{\omega_{j,i}} \right)^2 |K_j(V_{i,i})|^2$$

$$\approx \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_i - E_j) |\langle j | V | i \rangle|^2$$

$$w_{ij} = E_i - E_j / \hbar. \quad (\cancel{E_i - E_j / \hbar \gg 1})$$

$$(\approx (E_i - E_j) \tau \ll 1, \tau \gg 1/\Delta E \text{ 微扰论})$$

$$\frac{W_j(t+\tau) - W_j(t)}{\tau} \Big|_{\tau \gg 1} = \frac{dW_j(t)}{dt}$$

$$\sum_i (W_i(t) - W_j(t)) \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_i - E_j) |K_j(V_{i,i})|^2.$$

得:

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \int_{-\infty}^{+\infty} W(x,z) P(x,t) dz$$

$$- \int z \frac{\partial}{\partial x} [W(x,z) P(x,t)] dz + \frac{1}{2} \int z^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} [W(x,z) P(x,t)] dz$$

$$- \int_{-\infty}^{+\infty} W(x,-z) P(x,t) dz$$

$$- \int_{+\infty}^{-\infty} W(x,z') P(x,t) dz'$$

$$\therefore \frac{\partial P(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} [\alpha_1(x) P(x,t)] = \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (\alpha_2(x) P(x,t))$$

$$(\alpha_n(x) = \int z^n W(x,z) dz. — n \text{ 次矩.})$$

Fokker-Planck eq.

即 $\alpha_1(x) = 0, \alpha_2(x) = \text{const.}$ F-P 方程

相等于 ~~Brownian motion in f~~ ~~随机游走~~.

这里 Σ 表示对 E_i 和 F_i 求和.

$$\sum_{E_i} \rightarrow \int dE_i \delta(E_i). \quad n(E_i) = D \partial E$$

$$\text{由 } \frac{dW_{E_i, F_i}(t)}{dt} = \sum_{F_i} \left(W_{F_i, F_i} - W_{E_i, F_i} \right) \\ \left(\frac{2\pi}{\hbar} n(E_i) |\langle F_i, F_i | V | E_i, F_i \rangle|^2 \right) \\ P_{E_i, F_i} = P_{F_i, F_i}$$

§8.2 Fokker-Planck eq.

易于看出 x 可以连续取值, $W(x',x)$ 是随 $|x' - x|$ 很快衰减的函数. $\cancel{E_i = x^0}$ $\cancel{x = x^0}$, $W(x',x) = \cancel{W(x-x)}$ $= W(\frac{x+x'}{2}, x^0 - \frac{x}{2}) \approx W(x', -\frac{x}{2})$.

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(x,t)}{\partial t} &= \int [W(x',x) P(x',t) - W(x,x') P(x,t)] dx' \\ &= \int [W(x-3,3) P(x-3,t) - W(x,3) P(x,t)] dx \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{展开 } W(x-3,3) P(x-3,t) &= W(x,3) P(x,t) - 3 \frac{\partial}{\partial x} [W(x,3) P(x,t)] \\ &+ \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} [W(x,3) P(x,t)] + \dots \end{aligned}$$

Outline

第九章 统计物理中计算方法简介

- Numerical Simulation in Statistical Physics, Pascal Viot
<http://www.lptmc.ijnsieu.fr/user/viot/COURS/simulation.pdf>
- 分子模拟 陈正隆
- 统计物理中的蒙特卡罗模拟方法, Binder等
- 以密度泛函为代表的第一性原理计算是计算物理课的主要内容, 这里不讲
- AI正在深刻地影响计算物理, 但由于我学识的原因, 本课程不讲
- 量子计算; 经典-量子计算混合算法, 我们不讲

3

引言

- 计算机技术的进步各位可能比我了解更多。这使得计算物理已经成为连接理论物理和实验物理的**桥梁或独立检验的第三方**
- 计算物理方法可以作为一个**独立研究工具**。例如, 很多重要的物理模型是没有解析严格解或可接近似解的。数值模拟可以提供对模型物理性质定量或定性的了解, 例如, **密度矩阵重整化群**计算可以非常精确地计算一些凝聚态一维强关联电子系统的基态; **精确对角化**计算可以得到较小的有限体系精确性质; **变分Monte Carlo**方法可以在系统中各种可能的基态变分波函数形式已知的情况下比解析方法更好地确定相图。**Quantum Monte Carlo**可以用于玻色多体系统和无符号问题的费米多体系统的无偏向性的定量计算。

5

引言

- 在量子化学、材料物理和凝聚态物理中, 我们要了解组成物质的**大量原子、分子及其电子的性质**。
- 在**凝聚态材料设计和固态量子化学**中, 基于量子力学的从头计算(**ab initio**)和第一性原理计算, 包括能带论中以Hartree-Fock自洽场计算为基础的**ab initio**从头计算, 和密度泛函理论(**DFT**)计算可以计算**电子性质**。已经有很多商用软件, 例如VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)。考虑弱的关联效应, 发展了一些改进的平均场方法: **DMF+U**, 动力学平均场(**DMFT**), 等
- 在凝聚态物理中, 计算物理方法已经成为预言新**电子态**的重要手段, 例如, **量子自旋霍尔效应**, **三维拓扑绝缘体**, **量子反常霍尔效应**, **Weyl半金属**, **三分量费米子**等都是**第一性原理**计算先预言精准或相关的材料, 再由实验证实的
- **AI加持的计算方法**正在改变整个计算物理

7

引言

- 原则上, 以上提到的计算模拟方法都涉及**大量粒子体系**, 属于统计物理相关领域。
- ✓ 在讲重整化群时, 已经提了**DMRG**计算的基本原理, 但实际操作、编程技术难度较高。
- ✓ 第一性原理计算是计算凝聚态物理课的内容
- ✓ 现行**狭义的统计物理计算方法**主要包括**分子动力学方法**和**蒙特卡罗方法**。前者用于分子体系, 后者则可以广泛地应用于各种物理体系, 特别是凝聚态相互作用多电子系统。我们下面将对它们做简介。

• 本章引言

• 分子动力学简介

• 经典Monte Carlo 方法

• 量子 Monte Carlo方法

4

引言

- 一些直观物理认为不可能的物理现象经常是通过数值模拟首先实现, 然后在理论上或实验上验证的。一个著名例子是仅有强的短程排斥作用而无任何吸引的球状粒子是否可以形成晶体? 最早计算模拟得到Yes被普遍怀疑, 现在已经是一个常识。
- 在高能物理中, 计算物理从方法发展成一个独立的物理研究领域。**格点规范理论**是了解非微扰强相互作用物理的唯一理论方法。主要模拟手段是**量子Monte Carlo**方法。由于4维空间的计算量非常大, 需要超级计算机和为格点规范计算特别设计的计算机。

6

引言

- 由于**符号问题**, 一些重要的二维强关联**电子**模型, 如Hubbard模型, 和有阻错的自旋模型是不能用**Quantum Monte Carlo**去计算的。**DMRG**对二维体系不适用。人们正在发展**DMRG**方法的推广: **张量网络算法**。
- **分子动力学方法**是用计算模拟的方法解相互作用牛顿粒子(经典力学)的运动方程, 确定**原子或分子**的轨迹。用于计算**化学物理、材料科学和模拟生物分子**, 特别是气体和非晶固体(生物分子、聚合物、金属和非金属。对晶体, 晶格动力学方法和声子可以较好描述之)
- 与分子动力学模拟类似地一种方法是**布朗动力学模拟**, 适用于大分子溶液体系
- 用经典力学Hamilton描述代替牛顿方程, 用保辛结构的**辛算法**研究分子动力学最近得到了极大的发展。辛算法在整体性、结构性、精确性和长期跟踪稳定性方面都超过了传统的方法。(冯康)

8

分子动力学简介

- 历史上把**Monte Carlo(MC)**模拟用到统计物理问题要早于分子动力学(**MD**)方法。采用先讲**MD**完全是因为我个人的原因: **MD**我以前几乎没有接触过, 而**MC**方面多少接触。所以, **MD**放在前面讲, 只作一些简介, **MC**则讲得稍微多点。
- **MD的基本假设**: 原子的Schrodinger equation

$$H\psi(R, r) = E\psi(R, r)$$

分子动力学简介

- Born-Oppenheimer近似，即绝热近似：电子运动如此之快，以致它们感受不到原子核在动。它们只感受到原子核的势场，电子的Schrodinger方程是
$$(H_e + V_{NN})\psi_e(R, r) = E_e \psi_e(R, r) \quad (1)$$
- V_{NN} 是effective potential。把R看作慢变参数，把 V_{NN} 看作外力场，作经验拟合，这构成量子化学中分子力学的基础。固体物理中电子结构也是由此方程出发做计算的（多体，周期势，相互作用，等等）

11

分子动力学简介

- MD计算，典型地，有 10^4 个粒子。这样，在一条线上平均有 $10000^{1/3} = 21 \sim 22$ 。
- 这意味着若要得到热力学性质，应该取周期边条件。（边界效应）。
- 远离临界点的气体的关联长度远小于21个粒子的间距。但在相变区域，关联长度会很长。MD不太适合于研究相变

13

分子动力学简介

- 对分子气体 $\tau \sim 10^{-14} \text{ sec}$, 例如, 氖气
 $\sigma = 3 \text{\AA}, m = 6.63 \cdot 10^{-23} \text{ kg}$ and $\epsilon = 1.64 \cdot 10^{-20} \text{ J}$,
 $\tau = 2.8 \cdot 10^{-14} \text{ s}$
- 解牛顿运动方程，对微分方程的积分step应比 τ 小得多，如 $\Delta t = 10^{-15} \text{ sec}$.
- 在一次simulation run中，总的时间steps为 $10^4 \sim 10^7$. 所以，对一个原子，duration是 10^{-8} .
- 多数原子系统的弛豫时间要远小于 10^{-8} . 所以，MD是对于研究其动力学和热力学性质是很好的工具。
- 但对某些glass体系的glass transition，弛豫时间 10^{-3} sec . 这时，就要coarse-grain一些微观自由度

15

分子动力学简介

- Equations of motion
$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = - \sum_{j \neq i} \nabla_{\mathbf{r}_i} u(\mathbf{r}_{ij}).$$
- Periodic boundary condition in order to simulate an infinite system
 - 对一个给定的粒子，用truncated potential with in distance r_c

$$u^{\text{trunc}}(r) = \begin{cases} u(r) - u(r_c) & r < r_c \\ 0 & r \geq r_c. \end{cases}$$

分子动力学简介

- 原子核的Schrodinger方程是
$$(T_\alpha + E_e)\psi_N(R) = E_N \psi_N(R) \quad (2)$$
- 用经典的牛顿方程代替 (2)，势能 E_e 用力场拟合，就构成了分子动力学的基础。
- 历史上最早用计算机解多体问题是“曼哈顿计划”的需要。Monte Carlo方法首先被使用（下面会讲）。但Monte Carlo方法只能计算统计平均值，无法得到体系的动力学性质.

12

分子动力学简介

- 我们设质量为m的分子间的van der Waals力由Lennard-Jones potential给出

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

- σ 是分子直径， ϵ 是微观能量scale，则系统的特征时间为

$$\tau = \sigma \sqrt{\frac{m}{\epsilon}}$$

14

分子动力学简介

- 分子间的作用力或分子的总势能包括
 范德瓦尔斯非键结合能+键伸缩势能+键角弯曲势能+双面角扭曲势能+离平面振动势能+库伦静电能
- MD的一个重要步骤是根据分子结构决定有效力场。Typical Example: 除van der Waals力(Lennard-Jones potential)外，其他的力都很小。
- 确定一个正确的计算方法。

16

分子动力学简介

- 选择Verlet algorithm: 数值解，第一步是连续变量的离散化。一个crucial的要求是，对一个孤立系统，在simulation中，总能量要保持守恒。（这是一个微正则系综）The Verlet's algorithm one of first methods and remains one most used nowadays. 但在能量守恒上有点问题。

分子动力学简介

- 考虑N个全同粒子， $\mathbf{r}=(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ 是 $3N$ vector, \mathbf{r}_i 是第*i*个粒子位置。
- Formally, 系统演化方程是

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{f}(\mathbf{r}(t)).$$

精确到 $O(\Delta t^4)$,

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{f}(\mathbf{r}(t))}{2m}(\Delta t)^2 + \frac{d^3 \mathbf{r}}{dt^3}(\Delta t)^3 + O((\Delta t)^4)$$

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) + \mathbf{r}(t - \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) + \frac{\mathbf{f}(\mathbf{r}(t))}{m}(\Delta t)^2 + O((\Delta t)^4).$$

19

分子动力学简介

- Verlet algorithm是时间反演不变的。这是微观理论的要求，但round-off errors也会积累。
- 对一个Hamilton系统，相空间的体积是不变的。Numerical simulation也必须如此，否则能量就不守恒。Verlet algorithm满足能量守恒吗？

21

分子动力学简介

- 用 $\mathbf{r}(t + \Delta t) + \mathbf{r}(t - \Delta t)$ 有

$$\mathbf{v}(t + \Delta t/2) = \mathbf{v}(t - \Delta t/2) + \frac{\mathbf{f}(t)}{m}\Delta t + O((\Delta t)^3).$$

- 所以，velocities are calculated on half-integer time intervals, and positions are obtained on integer time intervals

23

分子动力学简介

- 辛算法的出发点是刘维定理（§ 3.2）
- 设 $f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t)$ 是N粒子几率分布函数，刘维定理

$$\frac{\partial f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t)}{\partial t} = -i\mathcal{L}f^{(N)}$$

$$\mathcal{L} = i\{H_N, \} = \sum_{i=1}^N \left(\left(\frac{\partial \mathcal{H}_N}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} - \left(\frac{\partial \mathcal{H}_N}{\partial \mathbf{p}_i} \right) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \right)$$

形式解

$$f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) = \exp(-i\mathcal{L}t)f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, 0).$$

分子动力学简介

- 离散化后，速度定义是

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O((\Delta t)^2)$$

- Verlet algorithm的计算精度是

$$\Delta t^4 N_t$$

N_t 是总的积分steps. 总的simulation时间为 $\Delta t N_t$ 。

20

分子动力学简介

- 要计算能量，我们首先来看速度，根据速度定义，我们有

$$\mathbf{v}(t + \Delta t/2) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t)}{\Delta t},$$

$$\mathbf{v}(t - \Delta t/2) = \frac{\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{\Delta t},$$

- 为什么是 $\Delta t/2$ ？

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t + \Delta t/2)\Delta t$$

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t - \Delta t/2)\Delta t.$$

22

分子动力学简介

- 但这会造成问题：在计算热力学量时，平均势能是按 Δt 整数计算的，而动能是按 Δt 半整数计算的。这造成能量不守恒。
- 需要更严格的算法
- 辛算法：可以保相空间体积，从而总能量守恒。（数学理论上，冯康的贡献）

24

分子动力学简介

- 任何 $A = A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$,

$$A(\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)) = \exp(i\mathcal{L}t)A(\mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0)).$$

- 只是一个形式解，explicit 解一般是写不出来的
- 定义 $\mathcal{L} = \mathcal{L}_r + \mathcal{L}_p$

$$i\mathcal{L}_r = \sum_i \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \quad i\mathcal{L}_p = \sum_i \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i}$$

分子动力学简介

- 设 $i\mathcal{L}_p = \sum_i \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} = 0$

- \mathbf{A} 的时间演化为

$$A(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t)) = \exp(i\mathcal{L}_r^0 t) A(\mathbf{r}(0), \mathbf{p}(0))$$

$$i\mathcal{L}_r^0 = \sum_i \frac{d\mathbf{r}_i}{dt}(0) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i}$$

- 作指数展开

$$A(\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)) = A(\mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0)) + i\mathcal{L}_r^0 A(\mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0)) + \frac{(i\mathcal{L}_r^0)^2}{2!} A(\mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0)) + \dots$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_i \frac{\left(\frac{d\mathbf{r}_i}{dt}(0)t\right)^n}{n!} \left(\frac{\partial^n}{\partial \mathbf{r}_i^n}\right) A(\mathbf{r}(0), \mathbf{p}(0))$$

27

分子动力学简介

- 为了做数值模拟，我们也要离散化刘维方程

- Trotter identity ($\exp(\mathcal{L}t) \neq \exp(\mathcal{L}_r t) \exp(\mathcal{L}_p t)$)

$$\exp(B + C) = \lim_{P \rightarrow \infty} \left(\exp\left(\frac{B}{2P}\right) \exp\left(\frac{C}{P}\right) \exp\left(\frac{B}{2P}\right) \right)^P.$$

- For a finite P

$$\exp(B + C) = \left(\exp\left(\frac{B}{2P}\right) \exp\left(\frac{C}{P}\right) \exp\left(\frac{B}{2P}\right) \right)^P \exp\left(\mathcal{O}\left(\frac{1}{P^2}\right)\right)$$

29

分子动力学简介

- By definition, 指数算子的作用

$$e^{i\mathcal{L}_p \Delta t/2} A(\mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0)) = A\left(\mathbf{r}^N(0), \left(\mathbf{p}(0) + \frac{\Delta t}{2} \frac{d\mathbf{p}(0)}{dt}\right)^N\right)$$

$$e^{i\mathcal{L}_r \Delta t} A\left(\mathbf{r}^N(0), \left(\mathbf{p}(0) + \frac{\Delta t}{2} \frac{d\mathbf{p}(0)}{dt}\right)^N\right) = A\left(\left(\mathbf{r}(0) + \Delta t \frac{d\mathbf{r}(\frac{\Delta t}{2})}{dt}\right)^N, \left(\mathbf{p}(0) + \frac{\Delta t}{2} \frac{d\mathbf{p}(0)}{dt}\right)^N\right)$$

分子动力学简介

- 但刘维定理得到的结果是通过幺正变换得到的，所以，变换的Jacobi 行列式为1. 这样，这些变换是保相空间体积的，所以，能量是守恒的。这个算法称为symplectic algorithm.
- Symplectic form: $\omega = \sum_i d\mathbf{p}_i \wedge d\mathbf{q}_i$ 在幺正变换下不变。

分子动力学简介

- 这相当于空间平移

$$A(\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)) = A\left(\left(\mathbf{r}_i + \frac{d\mathbf{r}_i}{dt}(0)t\right)^N, \mathbf{p}^N(0)\right)$$

- 这正是无相互的自由粒子

- 如果 $\mathcal{L}_r^0 = 0$ 则得到动量空间的“平移”

28

分子动力学简介

- 取

$$\Delta t = t/P, \quad \frac{B}{P} = \frac{i\mathcal{L}_p t}{P}, \quad \frac{C}{P} = \frac{i\mathcal{L}_r t}{P}$$

- 用于刘维方程的解，对每一步

$$e^{i\mathcal{L}_p \Delta t/2} e^{i\mathcal{L}_r \Delta t} e^{i\mathcal{L}_p \Delta t/2}$$

- Again，我们看到坐标是1步，动量是半步

- 由于 \mathcal{L}_r 和 \mathcal{L}_p 是厄米的，相应的指数算子是么正的。由此可以得到保相空间体积的算法，即辛算法

30

分子动力学简介

- $e^{i\mathcal{L}_p \Delta t/2} e^{i\mathcal{L}_r \Delta t} e^{i\mathcal{L}_p \Delta t/2}$ 作用后 $A(\mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0))$ 变为

$$A\left(\left(\mathbf{r}(0) + \Delta t \frac{d\mathbf{r}(\frac{\Delta t}{2})}{dt}\right)^N, \left(\mathbf{p}(0) + \frac{\Delta t}{2} \frac{d\mathbf{p}(0)}{dt} + \frac{\Delta t}{2} \frac{d\mathbf{p}(\Delta t)}{dt}\right)^N\right)$$

- Summary:

这recovers
Verlet算法
的结果

$$\mathbf{p}(\Delta t) = \mathbf{p}(0) + \frac{\Delta t}{2} (\mathbf{f}(\mathbf{r}(0)) + \mathbf{f}(\mathbf{r}(\Delta t)))$$

$$\mathbf{r}(\Delta t) = \mathbf{r}(0) + \Delta t \frac{d\mathbf{r}(\Delta t/2)}{dt}$$

分子动力学简介

- 其他算法: Andersen algorithm; Nose-Hoover algorithm

- 布朗力学: 对两种分子的混合体，如果分子体积相差很大，大分子的运动可以看作是布朗运动。例如，生物分子的水溶液；稀释纳米颗粒（铁电液体等）

- 离散化朗之万方程。

- 用解随机微分方程的Euler algorithm

蒙特卡罗方法：概说

- 计算配分函数是统计物理的出发点

$$Z = \sum_i \exp(-\beta U(i))$$

- 求和指数 i run all over all configurations. 对一个线度为 10, a lattice gas with two degrees of freedom per site has the configuration number $2^{100} \sim 10^{30}$. 对一个连续模型，离散化后，选 10 点 for 每一个坐标点 in 3-D, 对 100 个 particles, 这样一共有 10^{300} 个点数。
- 做精确计算是不可能的。用 Monte Carlo 方法可以 evaluate 这个“高维积分”。

33

蒙特卡罗方法：Uniform and weighted sampling

- 一维积分

$$I = \int_a^b dx f(x).$$

- 重写

$$I = (b - a) \langle f(x) \rangle$$

- 随机地，均匀地在 $[a, b]$ 中取 N_r 个点，积分可用以下公式估计

$$I_{N_r} = \frac{(b - a)}{N_r} \sum_{i=1}^{N_r} f(x_i).$$

35

蒙特卡罗方法：均匀或权重取样

- 设 $w(x) > 0$, defining $du = w(x)dx$ with $u(a) = a, u(b) = b$, 则

$$I = \int_a^b du \frac{f(x(u))}{w(x(u))},$$

- Randomly

$$I \simeq \frac{(b - a)}{N_r} \sum_{i=1}^{N_r} \frac{f(x(u_i))}{w(x(u_i))}$$

- 方差是

$$\sigma^2 = \frac{1}{N_r} \left(\left\langle \left(\frac{f(x(u))}{w(x(u))} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{f(x(u))}{w(x(u))} \right\rangle^2 \right)$$

37

蒙特卡罗方法：对平衡体系的马尔可夫链取样

- Metropolis 等发展了所谓的重要性取样。他们引入一个 stochastic Markovian process between 相继的 configurations, 可以收敛到平衡的 distribution p_{eq} .
- 记 $p(i, t)$ 是 t 时刻有 i configuration 的几率。正如我们上一章讲的, $p(i, t)$ 满足 Master eq.

$$p(i, t + dt) = p(i, t) + \sum_j (W(j \rightarrow i)P(j, t) - W(i \rightarrow j)p(i, t)) dt$$

$W(i \rightarrow j)dt$ 是条件几率或转移几率。

蒙特卡罗方法：概说

- Monte Carlo 方法就是随机地从 configuration space 取出有限的点，在给定的精度内，估算要做的积分。
- 取样的方法会很大程度上决定计算的有效性和精度。

34

蒙特卡罗方法：均匀或权重取样

- 这个方法的收敛性可以通过方差估算

$$\sigma^2 = \frac{1}{N_r} \langle f(x)^2 \rangle - \langle f(x) \rangle^2.$$

- 收敛度 $1/N_r$ 是很慢的，但对 uniform 取样，似乎没有好的改进办法。

- 重写积分

$$I = \int_a^b dx \frac{f(x)}{w(x)} w(x).$$

$w(x)dx$ 意味着取样有权重

36

蒙特卡罗方法：对平衡体系的马尔可夫链取样

- 统计物理中，我们要计算

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i A_i \exp(-\beta U_i)}{Z} = \sum_i A_i p_i$$

$$p_i = \frac{\exp(-\beta U_i)}{Z} \quad p_i \text{ is strictly positive and } \sum_i p_i = 1$$

- 如果由 p_i 这个权重产生 N_r 个 configurations,

$$\langle A \rangle \simeq \frac{1}{N_r} \sum_i A_i$$

- 这样，热平均变成了算术平均。

38

蒙特卡罗方法：对平衡体系的马尔可夫链取样

- At time $t = 0$, the system is in an initial configuration i_0 : The initial probability distribution is $p(i) = \delta_{i_0, i}$, which means that we are far from the equilibrium distribution.
- 在平衡态, $p(i, t)$ 与时间无关, Master eq 变成

$$\sum_j W(j \rightarrow i) p_{eq}(j) = p_{eq}(i) \sum_j W(i \rightarrow j)$$

- 一个简单的解是 (细致平衡条件)

$$W(j \rightarrow i) p_{eq}(j) = W(i \rightarrow j) p_{eq}(i)$$

39

40

蒙特卡罗方法：对平衡体系的马尔可夫链取样

- 等价地

$$\frac{W(i \rightarrow j)}{W(j \rightarrow i)} = \frac{p_{eq}(j)}{p_{eq}(i)} = \exp(-\beta(U(j) - U(i))).$$

$W(i \rightarrow j)$ 与 partition function 无关，而只与 Boltzmann 因子有关。

41

蒙特卡罗方法： Metropolis algorithm

- Originally, Metropolis et al 等选择

$$\alpha(i \rightarrow j) = \alpha(j \rightarrow i)$$

- Then $\frac{\Pi(i \rightarrow j)}{\Pi(j \rightarrow i)} = \exp(-\beta(U(j) - U(i)))$

- 一个特解是

$$\Pi(i \rightarrow j) = \begin{cases} \exp(-\beta(U(j) - U(i))) & \text{if } U(j) > U(i) \\ 1 & \text{if } U(j) \leq U(i) \end{cases}$$

- 重要性抽样：从 i 构型到 j 构型发生的概率由上式给出。第二行表示绝对变，而第一行由能量差给出一个变构型的几率（实际执行中，变与不变由这个几率与一个随机数比较确定）。

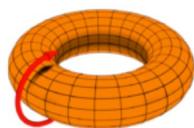
43

蒙特卡罗方法： Ising model

- Two-dimensional Ising model with $S_i = \pm 1$

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - H \sum_{i=1}^N S_i$$

- Periodic boundary condition: two-dimensional lattice torus



45

蒙特卡罗方法： Ising model

- Metropolis algorithm: 更新构型。如果构型与前一个差别太大，很有可能由于几率太小“跑不出去”。所以，通常是随机地选一个格点，翻转其 spin。
- 计算新构型的能量
- 若 $U_{new} < U_{old}$, 接受这个新构型
- 若 $U_{new} > U_{old}$, 产生一个随机数 r (在 0 和 1 之间), 若 $r < \exp[-\beta(U_{new} - U_{old})]$, 接受新构型, 反之, 拒绝接受, 留在旧构型。
- 继续, 迭代。
- 在足够多个平衡态构型 (除去“预热”构型) 后, 用这些构型计算热力学量
- 通常, Metropolis algorithm MC 在远离相变点是有效的。

$$\langle A \rangle \simeq \frac{1}{N_r} \sum_i^{N_r} A_i$$

蒙特卡罗方法： Metropolis algorithm

- 要求满足 detailed balance 的转移矩阵, 注意到 Monte Carlo 的动力学是两步的序列:

(1) 从一个 configuration i 出发, 根据某一个事先给定的几率 $\alpha(i \rightarrow j)$ 随机地得到一个新的 configuration j .

(2) This new configuration is accepted with a probability $\Pi(i \rightarrow j)$.

- Thus

$$W(i \rightarrow j) = \alpha(i \rightarrow j) \Pi(i \rightarrow j).$$

42

蒙特卡罗方法： Metropolis algorithm

- 初始构型总是远离平衡的, 所以, MC 总是分两步, (1) 预热, 让初始构型弛豫到平衡, 也就是说, 预热阶段得到构型不记录。(2) 到平衡附近, 再记录每一个构型, 用于计算热力学量。

$$\langle A \rangle \simeq \frac{1}{N_r} \sum_i^{N_r} A_i$$

44

蒙特卡罗方法： Ising model

- Metropolis algorithm: initial 构型 (1) the ground state。 (2) 有限温度, 对每个 site, 赋予一个随机数 $r(i)$. $0 < r(i) < 0.5$, spin = +1, $0.5 < r(i) < 1$, spin = -1

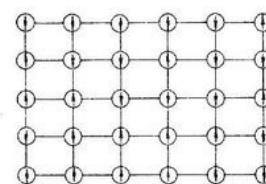
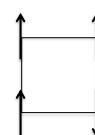


图 1 二维伊辛点阵模型



46

蒙特卡罗方法： Ising model

- 我这里非常粗糙地讲了 Metropolis algorithm for Ising model. 实际计算中为了提高效率、缩短时间、减小误差、提高精度, 由很多技术。我不去细讲。大家可以参考有关参考文献。

47

48

相变和蒙特卡罗模拟

- Monte Carlo模拟在临界点附近可以计算各种临界指数
- Review:** For 2-D Ising model, near the critical point $t = (T - T_c)/T_c$, 磁化强度

$$m(t, h) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle S_i \rangle$$

$$m(t, h=0) = \begin{cases} 0 & t > 0 \\ A|t|^\beta & t < 0 \end{cases}$$

$$m(t=0, h) = \begin{cases} -B|h|^{1/\delta} & h < 0 \\ B|h|^{1/\delta} & h > 0 \end{cases}$$

相变和蒙特卡罗模拟

- 比热

$$c_v(t, h=0) = \begin{cases} C|t|^{-\alpha} & t < 0 \\ C'|t|^{-\alpha'} & t > 0 \end{cases}$$

- 磁化率

$$\chi_T(h=0) \sim |t|^{-\gamma},$$

- 关联函数

关联长度

$$g(r) \sim \frac{\exp(-r/\xi)}{r^{d-2+\eta}}, \quad \xi \sim |t|^{-\nu},$$

50

相变和蒙特卡罗模拟

- 四个约束: 6个临界指数只有2个独立

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2.$$

$$\beta\delta = \beta + \gamma.$$

$$2 - \alpha = d\nu,$$

$$\gamma = (2 - \eta)\nu.$$

51

相变和蒙特卡罗模拟

- 由于是finite size, t 趋于0时, 无发散, 要求
 $F_c^\pm(|t|^{-\nu}/L)) = (|t|^{-\nu}/L)^{-\kappa} D^\pm(Lt^\nu)$
with $D^\pm(0)$ finite $\kappa = \alpha/\nu$
- 所以
 $c_v(t, L^{-1}) = L^{\alpha/\nu} D(L|t|^\nu).$

53

相变和蒙特卡罗模拟

- 在 $T_c(L)$,

$$T_c(L) - T_c \sim L^{-1/\nu}$$

- 此时比热最大

$$C_v(T_c(L), L^{-1}) \sim L^{\alpha/\nu}$$

相变和蒙特卡罗模拟

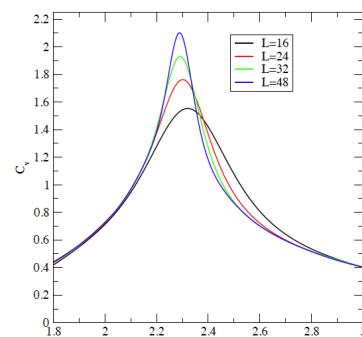
- 有限尺寸标度理论: 重整化群理论表明, 在临界点附近, 有限线度 L 系统的热力学量与 t 和 h 的关系是与线度 L/ℓ 的系统的热力学量 for $t\ell^\gamma$ 和 $h\ell^{\gamma_h}$ 的关系一样的。
- 在相变点附近
 $f_s(t, h, \dots, L^{-1}) = l^{-d} f_s(tl^{\gamma_t}, hl^{\gamma_h}, \dots, (l/L)^{-1})$
- 对零场($h=0$)比热

$$c_v(t, L^{-1}) = |t|^{-\alpha} F_c^\pm(|t|^{-\nu}/L)$$

52

相变和蒙特卡罗模拟

- Monte Carlo simulation for finite systems



54

相变和蒙特卡罗模拟

- The absolute value of magnetization, the isothermal susceptibility, the second susceptibility, Binder's parameter are defined by
 $\langle |m| \rangle = \frac{1}{N} \langle \left| \sum_{i=1}^N S_i \right| \rangle$
 $k_B T \chi = N(\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2).$
 $k_B T \chi' = N(\langle m^2 \rangle - \langle |m| \rangle^2)$
 $U = 1 - \frac{\langle m^4 \rangle}{3 \langle m^2 \rangle^2}$

55

56

相变和蒙特卡罗模拟

- The scaling laws are

$$\begin{aligned}\langle |m(t, 0, L^{-1})| \rangle &= L^{-\beta/\nu} F_m^\pm(tL^{1/\nu}) \\ k_B T \chi(t, 0, L^{-1}) &= L^{\gamma/\nu} F_\chi^\pm(tL^{1/\nu}) \\ k_B T \chi'(t, 0, L^{-1}) &= L^{\gamma/\nu} F_{\chi'}^\pm(tL^{1/\nu}) \\ U(t, 0, L^{-1}) &= F_U^\pm(tL^{1/\nu})\end{aligned}$$

57

相变和蒙特卡罗模拟

- 在临界点附近，很大标度的涨落存在，弛豫时间 τ 变长。由于关联长度是唯一的scale，有一个新的临界指数出现

$$\tau \sim (\xi(t))^z$$

- z 称为动力学临界指数，typically, $z=2\sim 5$ 。
- $\xi \sim |t|^{-\nu} \sim |t|^{-\nu z}$
- For finite system, $\tau \sim L^z$; 随 L 变大，算法失效。这称为临界慢化

59

相变和蒙特卡罗模拟

- 变化构型时随机地翻转一个 bonded cluster. Swendsen and Wang发现可以克服临界慢化。
- 可以进一步改进，例如，小的cluster没贡献，用Wolff算法。
- Monte Carlo method with multiple Markov chains

61

变分蒙特卡罗

- 量子力学问题。猜一个带参数的波函数，(如 α)，能量期待值：

$$\begin{aligned}\langle \hat{\mathbf{H}} \rangle &= \frac{\int d\mathbf{R} \Psi^*(\mathbf{R}) H(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{R})}{\int d\mathbf{R} \Psi^*(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{R})} = \int P(\mathbf{R}; \alpha) \hat{E}_L(\mathbf{R}; \alpha) d\mathbf{R}. \\ P(\mathbf{R}; \alpha) &= \frac{|\psi_T(\mathbf{R}; \alpha)|^2}{\int |\psi_T(\mathbf{R}; \alpha)|^2 d\mathbf{R}}. \\ \hat{E}_L(\mathbf{R}; \alpha) &= \frac{1}{\psi_T(\mathbf{R}; \alpha)} \hat{\mathbf{H}} \psi_T(\mathbf{R}; \alpha)\end{aligned}$$

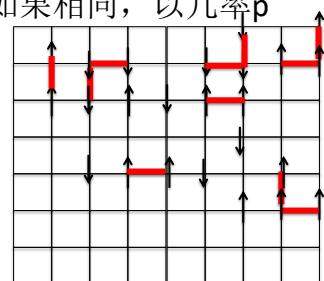
相变和蒙特卡罗模拟

- 这样，我们可以确定critical temperature和所有critical exponents.
- MC模拟与有效尺寸效应不但可以计算普适量，例如，临界指数，还能计算非universal量，例如，临界温度
- 临界慢化：上面我们假设MC在临界点可用。但Metropolis algorithm在临界点还是一个好的算法吗？

60

相变和蒙特卡罗模拟

- 改进办法：Cluster algorithm(Wang-Landau algorithm)把spins bond起来：如果最邻近自旋相反，不bond。如果相同，以几率 p bond,几率 $(1-p)$ 不bond. (对反铁磁，相反)。



58

变分蒙特卡罗

参考书：Morten Hjorth-Jensen, Computational Physics
<http://vdisk.weibo.com/s/DdqkzLldy1Rb>

62

变分蒙特卡罗

- 我们用MC来计算积分：用 $P(\mathbf{R}, \alpha)$ 作为抽样的几率，得到configurations

$$\begin{aligned}\langle \hat{E}_L \rangle &= \int P(\mathbf{R}) \hat{E}_L(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N E_L(x_i), \\ \langle \hat{E}_L^2 \rangle &= \int P(\mathbf{R}) \hat{E}_L^2(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N E_L^2(x_i).\end{aligned}$$

- 对不同的 α ，计算积分，找能量的minimum，就是变分过程。

变分蒙特卡罗

- 一维谐振子（自然单位）精确基态

$$H = -\frac{d^2}{dx^2} + x^2, \quad \Psi_0(x) = \frac{1}{\pi^{1/4}} e^{-x^2/2}, \quad E_0 = 1$$

- 猜变分波函数是

$$\Psi_T(x) = \frac{\sqrt{\alpha}}{\pi^{1/4}} e^{-x^2\alpha^2/2}.$$

$$E_L(x) = \alpha^2 + x^2(1 - \alpha^4).$$

65

变分蒙特卡罗

- 我们也可用MC来计算积分：用 $P(\mathbf{R}, \alpha)$ 作为抽样的几率，得到configurations

$$\langle \hat{\mathbf{E}}_L \rangle = \int P(\mathbf{R}) \hat{\mathbf{E}}_L(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N E_L(x_i),$$

$$\langle \hat{\mathbf{E}}_L^2 \rangle = \int P(\mathbf{R}) \hat{\mathbf{E}}_L^2(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N E_L^2(x_i).$$

- 对不同的 α ，计算积分，找能量的minimum，就是变分过程。

67

变分蒙特卡罗

- 想求基态：角动量守恒和基态波函数球对称，在球坐标

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right] - \frac{e^2}{r}$$

- 问题是精确可解的：

$$E_0 = -\frac{e^2}{2a_0}, \quad \psi_0(r) \sim e^{-r/a_0} \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$$

69

变分蒙特卡罗

- 氦原子， M_N 是 m_e 的7300多倍，所以，可以认为是不动的，电子的哈密顿是（自然单位）

$$H = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}},$$

变分蒙特卡罗

- 变分能量

$$\langle E_L \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2\alpha^2} \alpha^2 + x^2(1 - \alpha^4)}{\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2\alpha^2}}.$$

- 因为积分可以解析算出

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2\alpha^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^2}}, \quad \langle E_L \rangle = \frac{\alpha^2}{2} + \frac{1}{2\alpha^2}. \quad \sigma^2 = \frac{(\alpha^4 - 1)^2}{2\alpha^4}.$$

- Exactly, $\alpha=1$ 是minimal, 与精确解一致。

66

变分蒙特卡罗

- 氢原子一电子和质子，2粒子系统。六维。在质心坐标系，三维：

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r}$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_p$$

$$m = m_e m_p / (m_e - m_p)$$

68

变分蒙特卡罗

- 变分计算：trial ground state wave function

$$\psi_{T,\alpha}(r) = e^{-\alpha r}$$

- Local energy: (自然单位)

$$E_L(r) = \frac{1}{\psi_{T,\alpha}} H \psi_{T,\alpha}(r) = -\frac{1}{2} \left[\alpha^2 - \frac{2\alpha}{r} \right] - \frac{1}{r}$$

- 与谐振子一样，可以用MC计算 E_L 的期待值，得到 $\alpha=1$ 的极小值。解析地作积分，求极值，也可得同样的结果。
- 也可以根据角动量守恒用VMC求激发态。

70

变分蒙特卡罗

- 若电子间无相互作用，则就是两个简单的类氢原子问题

$$E_0 = -\frac{Z^2}{2}, \quad \psi_0 \sim e^{-Zr}$$

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \sim e^{-2r_1} e^{-2r_2}$$

- 取变分波函数为

$$\Psi_{T,\alpha} = e^{-\alpha r_1} e^{-\alpha r_2}$$

71

72

变分蒙特卡罗

- 由此可得

$$\left\langle -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} \right\rangle = 2 \times \frac{\alpha^2}{2} - 2 \times \alpha ,$$

- 直接解, minimum at $\alpha=1, E_0=-1$. 实验测量是 $E_0=-2.904$. 这个近似不好。

73

变分蒙特卡罗

- 更好的变分波函数: Pade-Jastrow wave function (加一个Jastrow factor)

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = e^{-2r_1} e^{-2r_2} e^{\frac{r_{12}}{2(1+\alpha r_{12})}}$$

$$E_L(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -4 + \frac{\alpha}{(1+\alpha r_{12})} + \frac{\alpha}{(1+\alpha r_{12})^2} + \frac{\alpha}{(1+\alpha r_{12})^3} - \frac{1}{4(1+\alpha r_{12})^4} + \frac{\hat{\mathbf{r}}_{12} \cdot (\hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}_2)}{(1+\alpha r_{12})^2} .$$

- 这时, 解析求积分就难点了, 但用MC做变分, 难度并不增加。

75

变分蒙特卡罗

77

- The expectation value of O is

$$\langle O \rangle = \frac{\langle \psi | O | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \sum_{\alpha, \beta} \langle \alpha | O | \beta \rangle \frac{\langle \psi | \alpha \rangle \langle \beta | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

where α and β are 具有确定电子自旋构型。例如, 两个sets

$$\{R_1, \dots, R_{N_e/2}\} \text{ and } \{R'_1, \dots, R'_{N_e/2}\}$$

这两个sets的交就是double occupied sites

$$\{R_1, \dots, R_{N_e/2}\} \cap \{R'_1, \dots, R'_{N_e/2}\} = \{R_1^d, \dots, R_D^d\}$$

变分蒙特卡罗

- 对这样一个系统, 在电子构型空间sample $|\alpha\rangle$ 态, 做Metropolis algorithm, 就可以算出 $\langle O \rangle$.
- The error bars are given by

$$\sqrt{\frac{1}{N_r - 1} \sum_{l=1}^{N_r} (\langle O \rangle_l - \overline{\langle O \rangle})^2}$$

变分蒙特卡罗

- 把电子电子相互作用加上

$$\left\langle -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = \alpha^2 - \frac{27}{8}\alpha$$

- 直接解, minimum at $\alpha=27/16, E_0=-2.8477$. Much better! 电子间的排斥相互作用lowers ground state energy.

74

变分蒙特卡罗

- 蒙特卡罗方法也可处理量子多体系统。如果可以猜到量子多体系统的基态变分波函数的形式, 通过MC方法最优化变分参数, 可以得到变分基态波函数。用这种办法, 可以决定量子相图。
- 考虑相互作用 N_e 电子体系, 一个量子态 $|\psi\rangle$ 和可观察量 O
- 参考文献: arXiv 0707.1020

76

变分蒙特卡罗

- The state $|\alpha\rangle$ is given by

$$|\alpha\rangle = c_{R_1, \uparrow}^\dagger \cdots c_{R_{N_e/2}, \uparrow}^\dagger c_{R'_1, \downarrow}^\dagger \cdots c_{R'_{N_e/2}, \downarrow}^\dagger |0\rangle$$

- 重写 $\langle O \rangle$

$$\sum_{\alpha} \left(\sum_{\beta} \frac{\langle \alpha | O | \beta \rangle \langle \beta | \psi \rangle}{\langle \alpha | \psi \rangle} \right) \frac{|\langle \psi | \alpha \rangle|^2}{\langle \psi | \psi \rangle} = \sum_{\alpha} f(\alpha) \rho(\alpha)$$

$$f(\alpha) = \sum_{\beta} \frac{\langle \alpha | O | \beta \rangle \langle \beta | \psi \rangle}{\langle \alpha | \psi \rangle}, \quad \rho(\alpha) = \frac{|\langle \psi | \alpha \rangle|^2}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

$$\rho(\alpha) \geq 0, \quad \sum_{\alpha} \rho(\alpha) = 1.$$

78

变分蒙特卡罗

- There is a given expression of $|\psi\rangle$ with several free parameters. For example, $|\psi\rangle$ is a d-wave pairing state with gap parameters Δ_d . It can also be a generalized pairing wave function with Δ_d 和 antiferromagnetic order parameter Δ_{ad} . (用于Hubbard model 或t-J model, 见参考文献 arXiv 0707.1020).
- 变化 Δ_d 和 Δ_{ad} , 用MC, 可以画出 $E(\Delta_d, \Delta_{ad})$ 。这样, 就可以确定 supercond-AF 相图。

79

80

扩散蒙特卡罗

- Diffusion Monte Carlo: 把Schrodinger equation写成虚时，这时，与粒子的扩散方程比较，波函数就象扩散粒子的密度。用MC解这个扩散方程，所以叫DMC。这实际上是粒子的随机行走问题，所以，又叫随机行走MC。

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} = -\hat{\mathbf{H}}\psi,$$

81

扩散蒙特卡罗

- 把空间坐标明显写出来($\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$)

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \psi(\mathbf{R}, \delta\tau) = c_0 e^{-\epsilon_0 \tau} \phi_0(\mathbf{R}).$$

- 设哈密顿量是动能加势能，得到“扩散方程”

$$-\frac{\partial \psi(\mathbf{R}, \tau)}{\partial \tau} = \left[\sum_i^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \psi(\mathbf{R}, \tau) \right] + (V(\mathbf{R}) - E_T) \psi(\mathbf{R}, \tau).$$

$$E_0 - E_T \approx 0$$

83

扩散蒙特卡罗

- 分布的扩散方程的形式解

$$f(\mathbf{R}', t+\tau) = e^{\tau E_T(t+\tau)} \int d\mathbf{R} \tilde{G}(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \tau) f(\mathbf{R}, t)$$

- \tilde{G} 是 $E_T=0$ 时的 Green's function

$$\begin{aligned} \tilde{G}(\mathbf{R}', \mathbf{R}, \tau) &= \frac{1}{(2\pi\tau)^{3n/2}} \int d\mathbf{R}'' e^{-[(\mathbf{R}' - \mathbf{R}'')^2/2\tau]} \\ &\times \delta(\mathbf{R}'' - \mathbf{R} - \mathbf{V}(\mathbf{R})\tau) \\ &\times e^{-(1/2)[E_L(\mathbf{R}') + E_L(\mathbf{R})]\tau} + \mathcal{O}(\tau^2). \end{aligned}$$

85

扩散蒙特卡罗

- 基态波函数 $H\Psi_0(x) = E_0\Psi_0(x)$,
- Green函数 $HG(x, y) = \delta(x - y)$,
 $G(x, y) = G(y, x)$,
- 用MC方法求解以下方程称为Green函数MC

$$\Psi_0(y) = E_0 \int \Psi_0(x) G(x, y) dx.$$
- 扩散MC是一个例子，其他的，如贝塞尔函数MC，库仑格林函数MC，等等，主要是用的Green函数不同

扩散蒙特卡罗

- 用一组本征态展开

$$\psi = \sum_i^\infty c_i \phi_i, \quad \hat{\mathbf{H}}\phi_i = \epsilon_i \phi_i,$$

- 形式解 $\psi(\tau_1 + \delta\tau) = e^{-\hat{\mathbf{H}}\delta\tau}\psi(\tau_1)$

$$\psi(\delta\tau) = \sum_i^\infty c_i e^{-\epsilon_i \delta\tau} \phi_i.$$

- 长时间演化后

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \psi(\delta\tau) = c_0 e^{-\epsilon_0 \tau} \phi_0.$$

82

扩散蒙特卡罗

- 引进了一个试探波函数（可以用VMC或其他办法得到） $\psi_G(\mathbf{R})$ 定义分布

$$f(\mathbf{R}, t) = \psi_G(\mathbf{R}) \psi(\mathbf{R}, t)$$

$$-\frac{\partial f(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = -\frac{1}{2} \nabla^2 f(\mathbf{R}, t) + \nabla \cdot [\mathbf{V}(\mathbf{R}) f(\mathbf{R}, t)] - S(\mathbf{R}) f(\mathbf{R}, t)$$

$$\mathbf{V}(\mathbf{R}) = \frac{\nabla \psi_G(\mathbf{R})}{\psi_G(\mathbf{R})} \quad S(\mathbf{R}) = E_T - E_L(\mathbf{R})$$

$$E_L(\mathbf{R}) = -\frac{\nabla^2 \psi_G(\mathbf{R})}{2\psi_G(\mathbf{R})} + \mathcal{V}(\mathbf{R})$$

84

扩散蒙特卡罗

- 用一个n-粒子随机行走来迭代解上面的方程，即由一个 $f(\mathbf{R})$ 出发，diffuse到 $f(\mathbf{R}')$ ，随机行走是否do，即是否接受 \mathbf{R}' 由重要性抽样决定。经过这样的MC，最后可以得到 ground state 的分布。

- 扩散MC，又称Green函数MC的short time近似。
J. Chem. Phys. 77, 349 (1982). J. Chem. Phys. 77, 5593 (1982).
- 与VMC比较，DMC可以修正f的形式，求基态比VMC好，但无法求激发态。

86

量子蒙特卡罗

- QMC方法是simulating 强相互作用玻色和费米多体问题的强有力工具。
- 变分蒙特卡罗是QMC的一种，但只考虑了某些特定的量子构型，是有明显偏向的。DMC是求基态用加强版的VMC。
- 无偏向的QMC是要在整个量子态空间做抽样。但MC的权重是经典的，这会在处理量子问题时遇到很多麻烦。
- 对相互作用玻色体系，主要问题是抽样的效率问题。对相互作用费米子体系，几乎对实际物理上重要的系统，都会有所谓的经典权重的负符号问题，甚至是phase问题，即对某些构型，经典权重是负的或者是复的，这使MC算法失效。

87

88

量子蒙特卡罗

- Sign problems: QMC有两类sign problems
- 一类是相互作用费米子体系，由费米子的反对易关系引起（见以后讨论）
- 另一类是spin或玻色子系统中lattice几何引起的。反铁磁耦合会导致负的MC几率。对双子格lattice, 总可使spin flip为偶数，所以，没有符号问题，但对有阻错的格子，例如，三角、Kagome等会有奇数spin flip的update从而出现负几率存在，求和会出现零配分函数。

89

量子蒙特卡罗：相互作用玻色子，SSE算法

- 重写H $H = -J \sum_{b=1}^M [H_{1,b} - H_{2,b}]$
- $$H_{1,b} = C - \Delta S_{i(b)}^z S_{j(b)}^z + \frac{h}{2J} (S_{i(b)}^z + S_{j(b)}^z),$$
- $$H_{2,b} = \frac{1}{2} (S_{i(b)}^+ S_{j(b)}^- + S_{i(b)}^- S_{j(b)}^+).$$
- 在一个无阻错的lattice（如2D square lattice），任何常数C都是允许的。取C>0.

91

量子蒙特卡罗：相互作用玻色子，SSE算法

- 重新arrange求和

$$Z = \sum_{\alpha} \sum_{S_L} \frac{\beta^n (L-n)!}{L!} \left\langle \alpha \left| \prod_{i=1}^L H_{a_i, b_i} \right| \alpha \right\rangle (-1)^{n_2}$$

$$H_{0,0} = 1 \quad S_L = [a_1, b_1]_1, [a_2, b_2]_2, \dots, [a_L, b_L]_L$$

with $a_i \in \{1, 2\}$ and $b_i \in \{1, \dots, M\}$, or $[a_i, b_i] = [0, 0]$
 n denotes the number of non-[0,0] elements in S_L
 n_2 is the total number of [2,b] elements in S_L

对无阻错lattice, $n_2=\text{even}$. 取做够大的C, 没有符号问题 93

量子蒙特卡罗：相互作用玻色子，SSE算法

- A. Sandvik, PRB 59, R14157 (1999), Stochastic series expansion method with operator-loop update
- 这个算法解决了很多玻色子和自旋模型的计算问题. 但对有阻错的格子，仍会有负符号问题。
- 有些有阻错的格子，例如三角格子，也会有无负符号问题的模型

$$H = \sum_{(i,j)} \{ J_z S_i^z S_j^z - \frac{J_{\pm}}{2} (S_i^+ S_j^- + h.c.) - \frac{J_{\mp}}{2} (S_i^- S_j^+ + h.c.) \} + J_h \sum_i^z S_i^z$$

量子蒙特卡罗：相互作用玻色子，SSE算法

- 我们首先介绍对玻色子随机扩展数序列(SSE)展开的原理。要计算
$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr} \{ \hat{A} e^{-\beta \hat{H}} \}$$
- 为简单，我们考虑一个XXZ model
$$H = J \sum_{\langle i,j \rangle} \left[\Delta S_i^z S_j^z + \frac{1}{2} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) \right] - h \sum_i S_i^z,$$
- 记*i,j=b*为一个bond, 对2维方格子，bond数M=2N.

90

量子蒙特卡罗：相互作用玻色子，SSE算法

- 展开配分函数
$$Z = \sum_{\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^n}{n!} \langle \alpha | H^n | \alpha \rangle,$$

$$\{|\alpha\rangle\} = \{|S_1^z, S_2^z, \dots, S_N^z\rangle\}$$
- 由于 $(-\beta)^n$, 一般情况下，即使玻色（或自旋）系统也存在符号问题。Sandvik发现，对无组错系统，这个符号问题不存在。

92

量子蒙特卡罗：相互作用玻色子，SSE算法

- 于是，量子问题转化为一个经典问题

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\sum_{\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{S_L} A(\alpha, S_L) W(\alpha, S_L)}{\sum_{\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{S_L} W(\alpha, S_L)}$$

$$W(\alpha, S_L) = \frac{\beta^n (L-n)!}{L!} \left\langle \alpha \left| \prod_{i=1}^L H_{a_i, b_i} \right| \alpha \right\rangle$$

94

量子蒙特卡罗：相互作用费米子

- 对费米子，也可做类似的展开，但可以发现，一般情况下存在负符号问题。如果负符号“几率”与正符号几率出现的次数几乎相等，配分函数就会非常小，造成MC概率发散，从而引起极大的误差。

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i A_i W_i}{\sum_i W_i} = \sum_i A_i \rho_i$$

96

量子蒙特卡罗：相互作用费米子

- 举二个例子，Determinantal QMC and continuous time MC .
- Determinant MC: 以量子杂质模型为例，

$$H = \sum_s \epsilon_0 c_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma} + U n_{0\uparrow} n_{0\downarrow} + \sum_{p>0\sigma} [V_{0p} c_{0\sigma}^\dagger c_{p\sigma} + V_{0p}^* c_{p\sigma}^\dagger c_{0\sigma}] + \sum_{p>0,\sigma} \epsilon_p c_{p\sigma}^\dagger c_{p\sigma}$$

- 除了第二项，杂质on-site 库伦相互作用，其他都是二次型，可精确解。U=0，杂质的 Green's function 是

$$G^0 = (\omega - \epsilon_0 - \sum_{p>0} \frac{V_{0p}^* V_{p0}}{\omega - \epsilon_p})^{-1}$$

97

量子蒙特卡罗：相互作用费米子

- (3) 把费米子自由度求和掉，只留下 $s=\pm 1$ 的自由度，Ising 自由度，full Green's function

$$G = \frac{\sum_{\{s\}} \text{Det}[g^{-1}] g}{\sum_{\{s\}} \text{Det}[g^{-1}]}, \quad g^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 & B_{L-1} \\ -B_0 & 1 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & -B_1 & 1 & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & 1 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & -B_{L-2} & 1 \end{pmatrix}$$

$$B_l = e^{-\Delta\tau h^0} e^{\lambda s_l \sigma \delta_{i=j=0}}$$

99

量子蒙特卡罗：相互作用费米子

- 对 Hubbard model, DQMC 也可用，

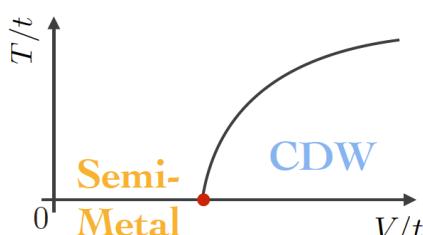
$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma}) + U \sum_i (n_{i+} - \frac{1}{2})(n_{i-} - \frac{1}{2}) - \mu \sum_i (n_{i+} + n_{i-})$$

- 当 $U<0$ 时，无 sign problem
- 当 $U>0$ ，只有 $\mu=0$ ，即 Hubbard band 半满时才没有 sign problem
- 很遗憾，物理上最感兴趣的 $U>0$, finite μ ，存在 sign problem，且 U 越大越严重。

101

量子蒙特卡罗：相互作用费米子

- Phase diagram



103

量子蒙特卡罗：相互作用费米子

- 把 H 分为两项 $H = H^0 + H^i$
- 三个重要步骤：
- (1) 把 β 分为很多小间隔 $\Delta\tau L = \beta$

$$Z \approx \text{Tr} \left[\prod_{l=0}^{L-1} e^{-\Delta\tau H^0} e^{-\Delta\tau H^i} \right] + O(\Delta\tau^2 U)$$

- (2) Discrete Hubbard-Stratonovich 变换

$$e^{-\Delta\tau U[n_{0\uparrow} n_{0\downarrow} - \frac{1}{2}(n_{0\uparrow} + n_{0\downarrow})]} = \frac{1}{2} \sum_{s=\pm 1} e^{\lambda s(n_{0\uparrow} - n_{0\downarrow})}$$

98

量子蒙特卡罗：相互作用费米子

- DQMC, $\det g^{-1}$ 不能保证是非负的，sign problem!!
- 对给定的电子自旋 σ ,

$$G_\sigma = \frac{\sum_{\{s\}} \rho g_\sigma}{\sum_{\{s\}} \rho}$$

$$\rho = \text{Det}[g_\uparrow^{-1}] \text{Det}[g_\downarrow^{-1}]$$

- 已严格证明对单杂质问题，两个行列式的成积 ρ 总是正的。No sign problem

100

量子蒙特卡罗：相互作用费米子

- 连续时间 QMC: 六角格子

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1,$$

$$\hat{H}_0 = -t \sum_{\langle i,j \rangle} (\hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j + \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_i) = \sum_{i,j} \hat{c}_i^\dagger K_{ij} \hat{c}_j,$$

$$\hat{H}_1 = V \sum_{\langle i,j \rangle} \left(\hat{n}_i - \frac{1}{2} \right) \left(\hat{n}_j - \frac{1}{2} \right).$$

102

量子蒙特卡罗：相互作用费米子

- CT-QMC, Z_0 is non-interacting partition function

$$Z = Z_0 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-V)^k}{k!} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 \dots \int_0^\beta d\tau_{2k} \delta(\tau_1 - \tau_2) \dots \delta(\tau_{2k-1} - \tau_{2k}) \times$$

$$\left\langle \left(\hat{n}_{i_1}(\tau_1) - \frac{1}{2} \right) \left(\hat{n}_{i_2}(\tau_2) - \frac{1}{2} \right) \dots \left(\hat{n}_{i_{2k-1}}(\tau_{2k-1}) - \frac{1}{2} \right) \left(\hat{n}_{i_{2k}}(\tau_{2k}) - \frac{1}{2} \right) \right\rangle_0$$

$$= Z_0 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-V)^k}{k!} \int_0^\beta d\tau_2 \int_0^\beta d\tau_4 \dots \int_0^\beta d\tau_{2k} \det(G^k),$$

$$\langle \dots \rangle_0 = \mathcal{T} \text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}_0} \dots) / Z_0$$

$$G_{pq}^k = G_{i_p i_q}^0(\tau_p - \tau_q) - \delta_{pq}/2, \quad G_{ij}^0(\tau) = \langle \hat{c}_i(\tau) \hat{c}_j^\dagger \rangle_0$$

104

量子蒙特卡罗：相互作用费米子

- G 是 $2k \times 2k$ matrix.
- 由于 $(-V)^k$, 在 k 为 odd, $V > 0$, 一般情况下, 有 sign problem.
- 对六角格子, 可以证明, 对 $V > 0$

$$w(\mathcal{C}) = \frac{(-V)^k}{k!} \int_0^\beta d\tau_2 \int_0^\beta d\tau_4 \dots \int_0^\beta d\tau_{2k} \det(G^k) > 0$$

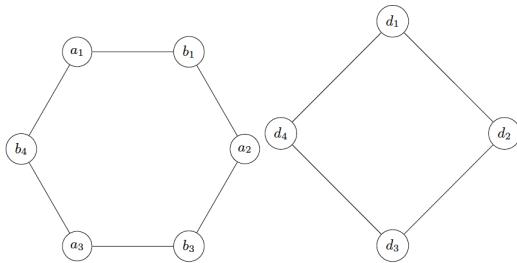
$$\mathcal{C} = \{i_1, i_2; \tau_2\}, \{i_3, i_4; \tau_4\} \dots \{i_{2k-1}, i_{2k}; \tau_{2k}\}$$

$$Z = Z_0 \sum_{\mathcal{C}} w(\mathcal{C})$$

105

量子蒙特卡罗：相互作用费米子

• Mapping



107

路径积分蒙特卡罗

- 作为路径积分MC中的一个重要例子, 简介一下格点规范理论。粒子物理中的强相互作用理论SU(3)QCD, 在高能端相互作用耦合常数趋于零, 即所谓的渐近自由, 可以用微扰论处理, 即微扰QCD。
- 色自由度在强如LHC这样的加速器(相比渐近自由能标, 仍是低能)中也没有显现出来, 表明在低能下色是禁闭的, 即所谓的夸克禁闭。所以, 低能是强相互作用区。

109

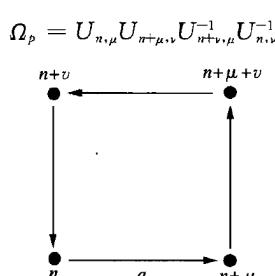
路径积分蒙特卡罗

$$S = \beta \sum_{plaquette} \left[1 - \frac{1}{2N} Tr(\Omega_p + \Omega_p^*) \right]$$

- 这个作用量在 $a \rightarrow 0$ (连续极限), 回到通常我们熟悉的SU(3)Yang-Mill作用量

$$\beta = \frac{2N}{g^2}$$

$$U_{n,\mu} = e^{i a g A_\mu \tau_i}$$



111

量子蒙特卡罗：相互作用费米子

- 无自旋费米子 no sign problem 似乎很奇怪。因为DQMC中的经验是两个自旋相反的费米子 determinants 互为复共轭才导致无 sign problem. 而且是 negative U .
- 事实上, 这是与 negative U Hubbard model 相关的: 把六角格子 spinless fermion model with positive V 可以映射到一个四方格子上 负自旋 $1/2$ 费米子模型 with Hubbard $U=-V$.

106

路径积分蒙特卡罗

- 路径积分蒙特卡罗 (顾昌鑫—计算物理学)
 - 把泛函积分在欧氏空间写出
- $$Z_{fi} = \int e^{-S[x]/\hbar} [dx], \quad S = \int_0^T \left[\frac{m}{2} \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + V(x) \right] dt$$
- 离散化 $Z_{fi} = \sum_{paths} e^{-S[x]/\hbar}$,
 - 与求配分函数类似, 在一下边界条件下用 MC 求泛函积分

$$x(0) = x_i, x(T) = x_f$$

108

路径积分蒙特卡罗

- 强相互作用只能用非微扰方法处理, 格点规范是唯一行之有效的方法: 把4维时空离散化, 通常先研究虚时问题, 即在4维离散欧氏空间, 或四维格子中研究SU(3)规范理论.
- 最早是 Wilson 提出了 LGT 的规范不变的 Wilson 做用量

$$S = \beta \sum_{plaquette} \left[1 - \frac{1}{2N} Tr(\Omega_p + \Omega_p^*) \right]$$

110

路径积分蒙特卡罗

- 路径积分量子化

$$Z = \int D A_\mu e^{-S(U_\mu)}$$

- 离散化

$$Z = \sum_{\{U_\mu\}} e^{-S(U_\mu)}$$

112

路径积分蒙特卡罗

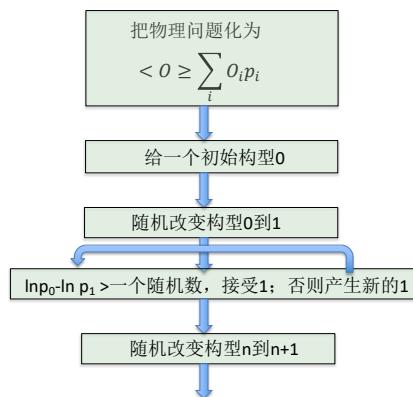
- 有多种LGT作用量的选择，都可以回到连续极限
- 4维lattice, Hilbert空间的维数是 4^N ，还不包括内部自由度。计算量超大。
- 放夸克，有符号问题。
- 要重整化到红外临界点，要求LGT有正确的scaling行为。计算上要克服临界慢化。

路径积分蒙特卡罗

- Wilson证明在 $\beta \rightarrow 0, (g \rightarrow \infty)$, 即强耦合极限，任何规范理论都是禁闭的。
- 所以，要证明，U(1)LGT理论用confinement-deconfinement相变，电荷不禁闭。
- SU(3) 色规范理论是禁闭的，没有相变。

113

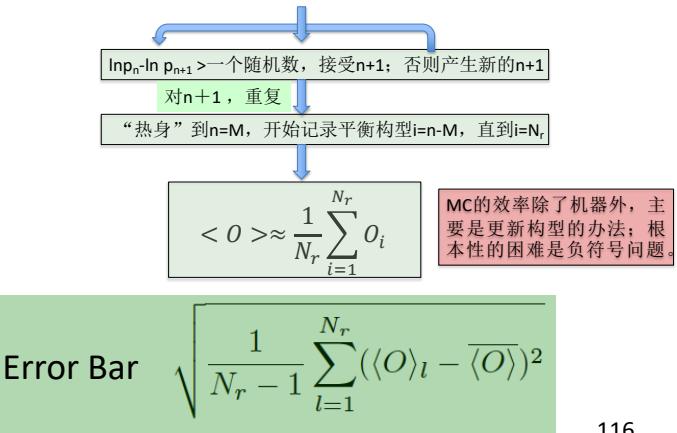
蒙特卡罗模拟框图



115

114

蒙特卡罗模拟框图



116

谢谢！

117