热零 → 存在一个态函数定义为温度 θ （物态方程） $F(\theta, x_1, \cdots, x_n) = 0$

顺磁固体 $M = \frac{C}{T}H$.（居里定律） $m = \frac{C}{T-T_0}H$（外居里）

pVT 系统 $F(p,V,T) = 0$. $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 压强系数 $\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$.

（等温）压缩系数 $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ 绝热压缩系数 $\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$.

利用 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -1$, $\alpha = \kappa_T \beta p$.

可逆过程 要求 无耗散的准静态过程. ~~可逆过程不~~

准静态过程 外界对体系做元功 $dW = Y dy$ Y: 强度量（广义力） y: 广延量（广义位移）. 互为共轭.

体积功 $dW = -pdV$. 磁介质 $dW = \frac{V}{4\pi}\vec{H}\cdot d\vec{B}$ (Gauss 制).

电介质 $dW = \frac{V}{4\pi}\vec{E}\cdot d\vec{D}$. 二维表面: $dW = \sigma dA$. 弹性固体 $dW = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}$

对 pVT 系统 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ $H = U + pV$. 定压下 $\Delta Q_p = \Delta H$.

理想气体 1) $U = U(T)$ 与 V 无关（焦耳定律） 2) $pV = nRT$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{dU}{dT} \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + nR = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + nR = C_V + nR.$$

$\Rightarrow C_p - C_V = nR$. 注意 C_V, C_p 本身并非常数.

卡诺定理：工作在两个热源 (θ_1, θ_2) 之间热机效率以可逆热机效率为最高，且与工作物质无关（所有可逆机效率相等）

定义热力学温标 $\frac{Q_2}{Q_1} = F(\theta_1, \theta_2) \Rightarrow F(\theta_1, \theta_2) = \frac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)}$ 绝对温标令 $T = f(\theta) \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$

上面原则上 T 可以差个系数。规定水的三相点热力学温度为 273.16K.

克劳修斯不等式 设系统在循环中相继与 $T_1, \cdots, T_n$ 的 n 个热源接触，吸收热量 $Q_1, \cdots, Q_n$，则

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} \leq 0. \quad \text{连续形式：} \oint \frac{dQ}{T} \leq 0.$$

熵 $dS = \frac{dQ}{T}$（可逆）S 是态函数. $TdS = dU + pdV$ $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV$.

理想气体 $dU = C_V(T)dT$ $dS = \frac{C_V(T)}{T}dT + nR\frac{dV}{V}$. $\Rightarrow S = S_0 + \int_{T_0}^{T}\frac{C_V}{T}dT + nR\ln\frac{V}{V_0}$.

S_0 是熵常数，热力学范畴无法确定

热二数学表述 $\Delta S = S - S_0 \geq \int_{(P_0)}^{(P)} \frac{dQ}{T}$. 注意其中 P_0 到 P 可能是不可逆的，T 是热源温度.

熵增加原理：绝热条件下系统的熵永不减少.

均匀系的平衡性质.

由 $dU = TdS - pdV$, $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$. $\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$ 麦克斯韦关系.

$H = U + pV$ $dH = TdS + Vdp$. $\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$

$F = U - TS$. $dF = -SdT - pdV$. $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

$G = U - TS + pV$ $dG = -SdT + Vdp$ $-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$.

$\cancel{S(T,V)=}$ $dU = TdS - pdV = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV\right] - pdV$

$= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right] dV.$

$\Rightarrow C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p.$ 类似地 C_p

$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ 而 $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \xlongequal{S=S(V(T,p),T)} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

$\Rightarrow C_p - C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = TV\frac{\alpha^2}{\kappa_T}.$ $\cancel{C_p \geq C_V}$. 一般地 $C_p > C_V$.

热力学函数与特性函数

pVT 系统，已知 $V=V(p,T)$ $\quad dH = C_p dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]dp.$

$\Rightarrow \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$ 即 $C_p(p,T) = C_p(p_0,T) - T\int_{p_0}^{p}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p dp$

$\Rightarrow H = H_0(p_0,T_0) + \int_{(p_0,T_0)}^{(p,T)}\left[C_p dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]dp\right].$

即只需知道物态方程 $V=V(p,T)$ 和 $C_p(p_0,T)$ 即可求出 $H-H_0$（和其他态函数）

熵 $dS = C_p\frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp. \quad S = S_0 + \int\left[C_p\frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp\right].$

特性函数 $U=U(S,V)$. $\quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ 联立 $T(S,V)$ 与 $p(S,V)$ 消去 S，得 $p(V,T)$ 即物态方程.

消去 V，$S=S(p,T)$ 得到熵 同理 $\cancel{U(p,T)}$ $U(T,V)$ 等其他态函数均可求出.

其余特性函数：$H(S,p)$ $F(V,T)$ $G(p,T)$

对均匀单元系，引入 $\mu(T,p)$ 化学势 $G(T,p) = n\mu(T,p)$.

理想气体化学势 $\mu(T,p) = RT[\phi(T) + \ln p]$.

1mol：$s = s_0 + \int C_p\frac{dT}{T} - R\ln p = s(T,p)$ $\qquad h = h_0 + \int C_p dT.$

$\Rightarrow \phi(T) = \frac{1}{RT}\int C_p dT - \frac{1}{R}\int C_p\frac{dT}{T} + \frac{h_0}{RT} - \frac{s_0}{R}.$

范氏气体的热力学函数（1mol）

物态方程：$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT$ $\quad a$：分子间吸引 $\quad b$：分子体积/近程排斥.

$p(v,T) = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}. \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} \Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2}.$

$\left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T = \frac{\partial^2 u}{\partial T\partial v} = 0 \quad \Rightarrow C_v$ 只是 T 的函数.

因此，$u = u_0 - \frac{a}{v} + \int C_v(T)dT$

熵 $s = s_0 + \int\frac{C_v(T)}{T}dT + R\ln(v-b).$

表面系统热力学系函数.

$dF = -SdT + \sigma dA$. $\sigma = \sigma(T) = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_T$ $\Rightarrow F(A,T) = A\sigma(T)$. $\sigma(T) = \frac{F(A,T)}{A}$.

$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_A = -A\frac{d\sigma(T)}{dT}$. $U = F + TS = A\left[\sigma - T\frac{d\sigma}{dT}\right]$.

磁性介质的热力学. 记略去真空磁场部的能量为磁介质内能.

$dU = TdS + \frac{V}{4\pi}\vec{H}\cdot d\vec{B} = TdS + Vd\left(\frac{H^2}{8\pi}\right) + V\vec{H}\cdot d\vec{m}$ $(\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{m})$

只关心磁介质 $dU = TdS + V\vec{H}\cdot d\vec{m}$ 忽略体积变化, 只考虑单位体积磁介质 $(V=1)$ 设H与m同向

$dU = TdS + HdM$. $C_H = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H$ $\left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T$. $\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\frac{C_H}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S$.

因此 $\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\frac{T}{C_H}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H$. (绝热去磁降温) 磁介质物态方程 $M = \chi H$ χ: 磁化率

居里定律 $\chi = \frac{C}{T}(C>0) \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = \frac{C}{T}\frac{H}{C_H} > 0$.

磁致伸缩效应 此时考虑V变化, $dU = TdS - pdV + Hdm$ $m = VM$. ~~一般地, 为 $\int dV\,H$~~

$dG = -SdT + Vdp - VMdH$ $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,H}$. $G(T,p,H) = G(T,p,H=0) - \frac{1}{2}\chi VH^2$.

即 $V(T,p,H) - V_0(T,p,H=0) = -\frac{H^2}{2}\left[\frac{\partial}{\partial p}(\chi V)\right]_{T,H}$. 原则上 $\chi = \chi(T,p)$ 在居里定律范围 $\chi = \chi(T)$.

$\Rightarrow V - V_0 = -\frac{H^2\chi}{2}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,H}$ 即 $\frac{V-V_0}{V} = \chi\frac{H^2}{2}\kappa_T$. 即 $\frac{V-V_0}{V}$ 与 χ 同号.

顺磁: $\chi>0$ 伸 逆: $\chi<0$ 缩.

平衡辐射场的热力学 闭合腔壁, 固定温度T, 腔内真空, 有电磁场

$U(T,V) = u(T)V$ $u(T) \sim T^4$ ~~统计~~ $p = \frac{1}{3}u(T)$ (麦克斯韦 ~~Maxwell~~方程)

由 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$ $\Rightarrow u = \frac{1}{3}T\frac{du}{dT} - \frac{1}{3}u$ $\Rightarrow u = aT^4$.

熵 $dS = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{4}{3}a\,d(VT^3)$. $\Rightarrow S = \frac{4}{3}aT^3V$.

$H = \frac{4}{3}aT^4V$ $F = -\frac{1}{3}aT^4V$ $G = 0$. $\Rightarrow$ 光子气体化学势 $\mu = 0$. 光子数目不守恒

辐射通量密度 $J = \frac{1}{4}cu = \frac{1}{4}acT^4 = \frac{1}{4}\sigma T^4$ $\sigma = ac$.

第三章. 单元系的相平衡.

平衡判据 ~~熵判~~

熵判据 $dS(U,T) = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV$. 一个封闭系统 U和V不变时, 熵在平衡时达到极大.

H判据 T与V不变时, 平衡时 H达到极小.

G判据 T与p不变时, 平衡时 G达到极小.

开系的基本微分方程

$du = Tds - pdv$. ($\cancel{u = sn}$, $U = un$, $S = sn$, $V = vn$).

$dU = d(un) = u\,dn + n\,du = u\,dn + nTds - npdv = (u - Ts + pv)dn + TdS - pdV = TdS - pdV + \mu dn$

即: $dU = TdS - pdV + \mu dn$

引入 $J = F - \mu n$. $dJ = -SdT - pdV - nd\mu$. $J = F - G = -pV$. 巨势

平衡条件

设体系单元多相, $U = \sum_\alpha u_\alpha n_\alpha$. $V = \sum_\alpha v_\alpha n_\alpha$ $n = \sum_\alpha n_\alpha$. $\tilde{S} = S - \frac{1}{T}U - \frac{p}{T}V + \frac{\mu}{T}n$.

约束: $\delta\tilde{S} = \delta S - \frac{1}{T}\delta U - \frac{p}{T}\delta V + \frac{\mu}{T}\delta n = 0$. 其中 "$-\frac{1}{T}$" "$-\frac{p}{T}$" "$\frac{\mu}{T}$" 是拉格朗日乘子.

对每个相 α, $\delta s_\alpha = \frac{\delta u_\alpha}{T_\alpha} + \frac{p_\alpha}{T_\alpha}\delta v_\alpha$. 则

$$\delta\tilde{S} = \sum_\alpha n_\alpha\left(\frac{1}{T_\alpha} - \frac{1}{T}\right)\delta u_\alpha + \sum_\alpha n_\alpha\left(\frac{p_\alpha}{T_\alpha} - \frac{p}{T}\right)\delta v_\alpha + \sum_\alpha\left(s_\alpha - \frac{u_\alpha}{T} - \frac{pv_\alpha}{T} + \frac{\mu}{T}\right)\delta n_\alpha.$$

因此, $\frac{1}{T_\alpha} - \frac{1}{T} = 0$ $\frac{p_\alpha}{T_\alpha} - \frac{p}{T} = 0$ $s_\alpha - \frac{u_\alpha}{T} - \frac{pv_\alpha}{T} + \frac{\mu}{T} = 0$.

$\Rightarrow T = T_\alpha$ $p = p_\alpha$ $\mu = \mu_\alpha$ (相平衡).

平衡的稳定条件 $\delta^2\tilde{S} \le 0$ (假设 $\delta\tilde{S} = 0$).

$\delta^2\tilde{S} = \delta^2 S - \frac{1}{T}\delta^2 U - \frac{p}{T}\delta^2 V + \frac{\mu}{T}\delta^2 n$. $\delta^2 S = \sum_\alpha(n_\alpha\delta^2 s_\alpha + s_\alpha\delta^2 n_\alpha + 2\delta n_\alpha\delta s_\alpha)$. $\delta^2 U, \delta^2 V$ 同理.

$T_\alpha\delta s_\alpha = \frac{\delta u_\alpha}{\cancel{T_\alpha}} + \frac{p_\alpha}{\cancel{T_\alpha}}\delta v_\alpha$. $\Rightarrow \delta T_\alpha\delta s_\alpha + \delta^2 s_\alpha T_\alpha = \delta^2 u_\alpha + \delta p_\alpha\delta v_\alpha + p_\alpha\delta^2 v_\alpha$

$\Rightarrow \delta^2 s_\alpha = \frac{1}{T_\alpha}\left[\delta^2 u_\alpha + p_\alpha\delta^2 v_\alpha + \delta p_\alpha\delta v_\alpha - \delta T_\alpha\delta s_\alpha\right]$ 结合 $T_\alpha = T$, $p_\alpha = p$, $\mu_\alpha = \mu$, 得到

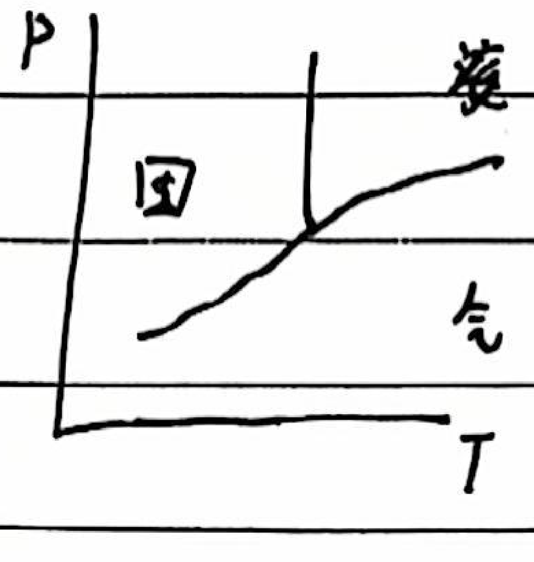
$\delta^2\tilde{S} = \sum_\alpha\frac{n_\alpha}{T_\alpha}[\delta p_\alpha\delta v_\alpha - \delta T_\alpha\delta s_\alpha] \le 0$ 要求 $\delta p_\alpha\delta v_\alpha - \delta T_\alpha\delta s_\alpha \le 0$ (否则可单独取该 α 相考察).

$\delta p_\alpha = \left(\frac{\partial p_\alpha}{\partial v_\alpha}\right)_T\delta v_\alpha + \left(\frac{\partial p_\alpha}{\partial T_\alpha}\right)_{v_\alpha}\delta T_\alpha$, $\delta s_\alpha = \left(\frac{\partial s_\alpha}{\partial v_\alpha}\right)_T\delta v_\alpha + \left(\frac{\partial s_\alpha}{\partial T_\alpha}\right)_{v_\alpha}\delta T_\alpha$.

$\Rightarrow \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v(\delta T)^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T(\delta v)^2 \ge 0$. 即 $\frac{c_v}{T}(\delta T)^2 + \frac{1}{v\kappa_T}(\delta v)^2 \ge 0$

要求 $c_v \ge 0$ $\kappa_T \ge 0$.

相图与克拉珀龙方程



相平衡方程可概括为: $\mu_\alpha(T,p) = \mu_\beta(T,p)$. → 求出 α, β 相 平衡曲线

$d\mu_\alpha = d\mu_\beta$ $d\mu_\alpha = -s_\alpha dT + v_\alpha dp$

$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{s_\beta - s_\alpha}{v_\beta - v_\alpha} = \frac{T(s_\beta - s_\alpha)}{T(v_\beta - v_\alpha)} = \frac{\lambda}{T(v_\beta - v_\alpha)}$ → 相变潜热. (克拉珀龙方程).

一级相变: μ 连续, μ' (s, v) 不连续有跃变.

$\lambda = T(s_\beta - s_\alpha) = h_\beta - h_\alpha$. (等温等压过程, 吸热等于焓变)

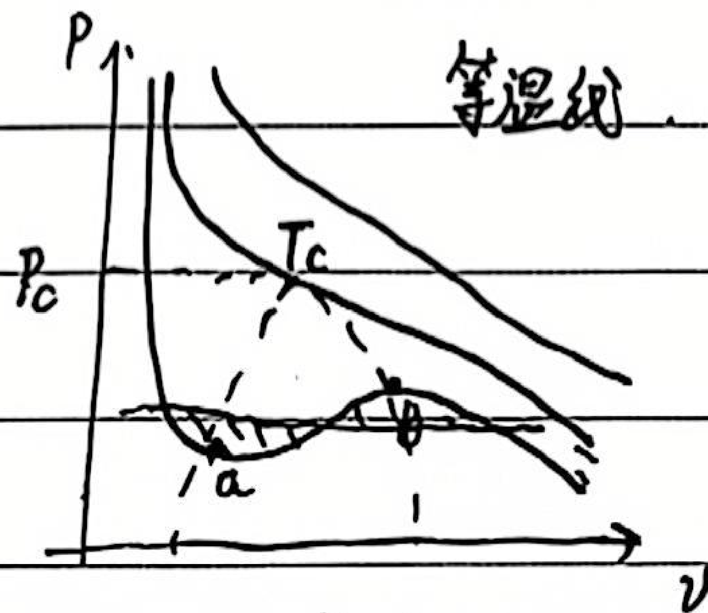
$$\frac{d\lambda}{dT} = C_p^\beta - C_p^\alpha + \left[\left(\frac{\partial h^\beta}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial h^\alpha}{\partial p}\right)_T\right]\frac{dp}{dT} = C_p^\beta - C_p^\alpha + \frac{\lambda}{T} - \left[\left(\frac{\partial v^\beta}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v^\alpha}{\partial T}\right)_p\right]\frac{\lambda}{v^\beta - v^\alpha}.$$

气-固/液相变时，气体看作理想气体，$v^{气} \gg v^{液固}$（忽略凝聚态比容），得到 $\frac{d\lambda}{dT} \simeq C_p^\beta - C_p^\alpha$.

蒸气压方程. $\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T v_{气}} \Rightarrow \frac{1}{p}\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}$. 若λ为常数，$p = p_0 \exp\left[-\frac{\lambda}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)\right]$.

若取 $\lambda = a+bT$. 则 $\ln p \sim -\frac{a}{RT} + \frac{b}{R}\ln T + C$.

范氏气体的气液相变



等温线 $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$. 稳定条件：$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0$. a~b段不满足.

麦克斯韦等面积法则：何时开始相变.

沿着等温线，$d\mu = v\,dp$. $\mu = \mu_0 + \int_{p_0}^{p} v\,dp$.

曲面分界面平衡条件　考虑表面相（略去其摩尔数）. 液相α与气相β平衡，表面相γ平衡.

设 $V_\alpha + V_\beta = V_0$　$n_\alpha + n_\beta = n$.　T不变.　平衡条件 $\delta F = 0$.

$\delta F_\alpha + \delta F_\beta + \delta F_\gamma = 0$.　$\delta F_\alpha = \mu_\alpha \delta n_\alpha - p_\alpha \delta V_\alpha$.　$\delta F_\beta = \mu_\beta \delta n_\beta - p_\beta \delta V_\beta$.　$\delta F_\gamma = \sigma \delta A$.

假设液相为球形液滴，半径r.　$V_\alpha = \frac{4}{3}\pi r^3$　$A = 4\pi r^2$　$\delta V_\alpha = 4\pi r^2 \delta r$　$\delta A = 8\pi r \delta r = \frac{2\delta V_\alpha}{r}$.

$\Rightarrow \delta F = -\left(p_\alpha - p_\beta - \frac{2\sigma}{r}\right)\delta V_\alpha + (\mu_\alpha - \mu_\beta)\delta n_\alpha = 0$.　则 $\begin{cases} p_\alpha = p_\beta + \frac{2\sigma}{r} \\ \mu_\alpha = \mu_\beta \end{cases}$　$(T_\alpha = T_\beta = T)$.

液滴：$\mu_\alpha\left(p_\beta + \frac{2\sigma}{r}, T\right) = \mu_\beta(p_\beta, T)$

平面：$\mu_\alpha(p, T) = \mu_\beta(p, T)$

（严格上述推导不严格，应使用拉氏乘子，否则 $T_\alpha = T_\beta$ 这一条件看起来似乎依赖对温前提。）

$\mu_\alpha\left(p' + \frac{2\sigma}{r}, T\right) \simeq \mu_\alpha(p, T) + v_\alpha\left(p' + \frac{2\sigma}{r} - p\right) + \cdots$（液体不可压缩，略去高阶项）.

认为β相为理想气体　$\mu_\beta(p', T) = \mu_\beta(p, T) + RT\ln\frac{p'}{p}$.

$\Rightarrow p' - p + \frac{2\sigma}{r} = \frac{RT}{v_\alpha}\ln\frac{p'}{p}$.　即液滴的饱和蒸气压 $p' \neq$ 平面饱和蒸气压 p.

一般 $p' - p \ll \frac{2\sigma}{r}$.　$r_c = \frac{2\sigma v_\alpha}{RT\ln\frac{p'}{p}}$　$r < r_c$　$\mu_\alpha > \mu_\beta$ 液滴减小（过饱和蒸气）.　$r > r_c$　$\mu_\alpha < \mu_\beta$ 液滴增大.

相变的朗道理论（热力学唯象理论）.

连续相变（也称临界点）　相变点处 $\Delta S = 0$　$\Delta v = 0$　例子：① 临界点处的气液相变.

② 顺磁-铁磁相变.　$T > T_c$ $M = 0$　$T < T_c$ $M \neq 0$.

发散：临界点. 气液相变　$\kappa_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \to \infty$.　顺磁-铁磁 磁化率 $\chi \simeq \frac{C}{|T-T_c|^\gamma} \to \infty$.

微观机制：关联长度 $\xi \to \infty$.

定义 约化温度 $t = \frac{T-T_c}{T_c}$　$\xi \sim |t|^{-\nu}$ $(|t| \to 0)$. $\nu > 0$（临界指数）　$C_v \sim |t|^{-\alpha}$　$\chi \sim |t|^{-\gamma}$.

根源为系统的对称性破缺　高对称相 → 低对称相　对称性可用序参量刻画.

$M = \begin{cases} 0 & \text{高对称相} \\ \neq 0 & \text{低对称相} \end{cases}$.

如 顺磁—铁磁相变，取 $m \sim M(t)$，$T>T_c$ 为高对称相。

气液相变 取 $m \sim \rho_{液} - \rho_{气}$.

序参量满足 $m = \begin{cases} 0 & t>0 \\ (-t)^{\beta} & t<0 \end{cases}$ β: 序参量临界指数.

关联函数 $C(\vec{x}) \sim \dfrac{e^{-|\vec{x}|/\xi}}{|\vec{x}|^{d-2+\eta}}$ $t\neq 0$ 时 $C(\vec{x})$ 为指数衰减. $t=0$ 时 $\xi \to \infty$ $C(\vec{x})$ 为幂次衰减.

d: 系统维数. η: 比较小的临界指数.

朗道的假设：1) 连续相变 可以用一个序参量 m 表征. 高温相 $m=0$，低温相 $m\neq 0$. $T=T_c$ 处 $m=0$

2) 在 T_c 附近（临界区域内）体系的自由能可展开为 m 的幂级数.

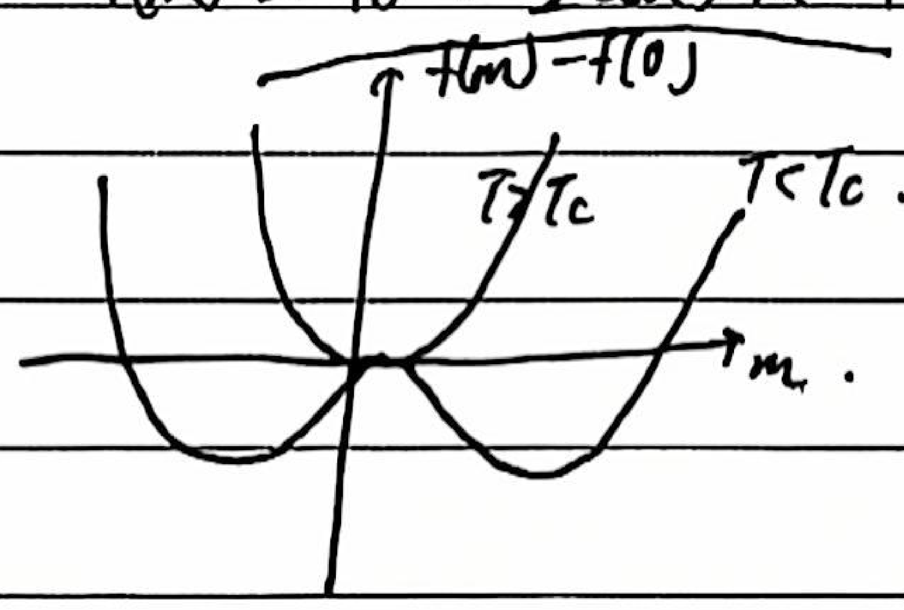
3) 系统平衡时所取的真实状态由自由能极小值定出.

$$f(m) = f_0 + \frac{1}{2}a(t)m^2 + \frac{1}{4}b(t)m^4 + \cdots$$

额外假设：① $f(m)$ 不含 m 的奇次项 $f(m)=f(-m)$

② $a(t)$ 在 T_c 附近变号 $a(t) = a_0(T-T_c)$ $a_0>0$

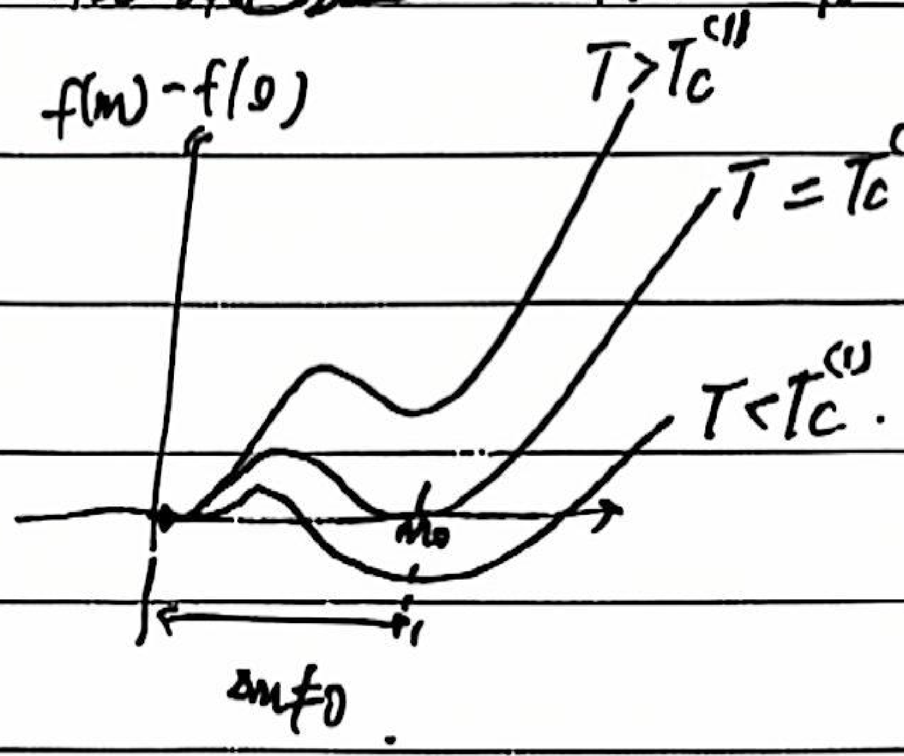
③ $b(t)>0$. 大致为常数.



由第3条假设，

即 $T>T_c$ 时 $m=0$， $T<T_c$ 时 $m = \sqrt{-\dfrac{a(t)}{b(t)}} \sim |T_c-T|^{1/2}$

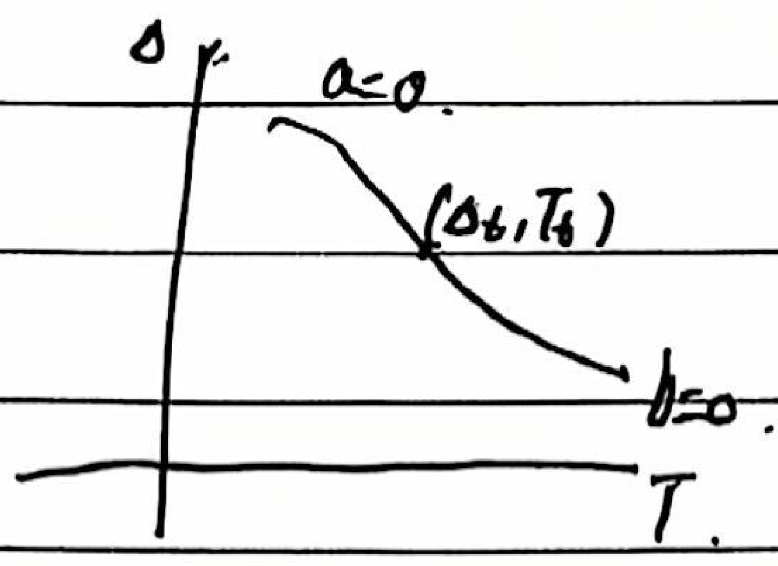
一级相变朗道理论. $f(m) = f_0 + \frac{1}{2}a(t)m^2 + \frac{1}{4}b(t)m^4 + \frac{1}{6}c(t)m^6$ $b(t)<0$ $c(t)>0$.



$$\begin{cases} a m_0 + b m_0^3 + c m_0^5 = 0. \\ f(m_0) - f_0 = 0. \end{cases} \to m_0^2 = -\frac{3b(T_c^{(1)})}{4c(T_c^{(1)})} > 0. \quad a(T_c^{(1)}) = \frac{3b(T_c^{(1)})^2}{16c(T_c^{(1)})} > 0.$$

一级、二级相变同时发生 要求 $a - \frac{3b^2}{16c} = 0$，$a=0$. $\to a, b=0$ 一般不同时.

设 a,b,c 依赖另一参数 Δ $a(\Delta,T) = b(\Delta,T) = 0$. $\Rightarrow \Delta=\Delta_t$，$T=T_t$.（三临界点）.



二级相变曲线 $a(\Delta,T)=0$ $\left.\dfrac{d\Delta}{dT}\right|_{(2)} = -\dfrac{\partial a/\partial T}{\partial a/\partial \Delta} \to \Delta^{(2)}(T)$.

一级相变曲线 $\left.\dfrac{d\Delta}{dT}\right|_{(1)} = -\dfrac{a_T c + c_T a - \frac{3}{8}b b_T}{a_\Delta c + c_\Delta a - \frac{3}{8}b b_\Delta}$

(Δ_t, T_t) 处 $\left.\dfrac{d\Delta}{dT}\right|_{(2)} = \left.\dfrac{d\Delta}{dT}\right|_{(1)} = -\dfrac{a_T}{a_\Delta} \to$ 平滑连接.

渐近行为：

引入 $\vec{x} = \begin{pmatrix} \frac{T-T_t}{T_t} \\ \frac{\Delta-\Delta_t}{\Delta_t} \end{pmatrix}$ 在 $\vec{x}=0$ 时 $a(\vec{x}) = b(\vec{x}) = 0$ 假设 $a(\vec{x}) = \vec{a}\cdot\vec{x}$ $b(\vec{x}) = \vec{b}\cdot\vec{x}$.

$\dfrac{\partial f}{\partial m} = 0 \Rightarrow (\vec{a}\cdot\vec{x}) + (\vec{b}\cdot\vec{x})m^2 + cm^4 = 0.$ $(c>0)$

取 $\vec{x}\perp\vec{b}$，$m \sim |\vec{x}|^{\frac{1}{4}}$ 取 $\vec{x}\perp\vec{a}$，$m \sim |\vec{x}|^{\frac{1}{2}}$.

连续相变的标度理论（临界指数间关系）

标度假设　$f_s(t,h)$　$t=\frac{T-T_c}{T_c}$　h: 外磁场约化磁场 H.

$(t,h)\to(0,0)$ 临界区域　$f_s(t,h)\sim t^{2-\alpha}g_f\left(\frac{h}{t^\Delta}\right)$.　发散.

$$U_s\sim\frac{\partial f_s}{\partial t}\sim t^{1-\alpha}g_E\left(\frac{h}{t^\Delta}\right)\qquad g_E(x)=(2-\alpha)g_f(x)-\Delta x g_f'(x).$$

$C_s^\nu\sim t^{-\alpha}g_c\left(\frac{h}{t^\Delta}\right)$.　α 即热容临界指数.

$m\sim\frac{\partial f_s}{\partial h}\sim t^{2-\alpha-\Delta}g_m\left(\frac{h}{t^\Delta}\right)$　$m\sim|t|^\beta$　$\beta=2-\alpha-\Delta$ 动序参量临界指数

$x\to\infty$ 时，设

$g_m(x)\sim x^p$　$m(t\sim 0,h)\simeq t^{2-\alpha-\Delta}\left(\frac{h}{t^\Delta}\right)^p$　$2-\alpha-\Delta=\Delta p$，$m\simeq h^p\sim h^{\frac{1}{\delta}}$.

$\to\ \delta=\frac{\Delta}{2-\alpha-\Delta}=\frac{\Delta}{\beta}$.　$\cancel{\gamma=2\Delta-2+\alpha}$.

$\chi=\frac{\partial m}{\partial h}$　$\chi(t,h=0)\simeq t^{2-\alpha-2\Delta}$　$\gamma=2\Delta-2+\alpha$.

即 $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ 中只有2个独立.

Rushbrooke 关系：$\alpha+2\beta+\gamma=2$.　Widom 关系：$\delta-1=\frac{\gamma}{\beta}$.　(Landau 满足)

假设

$\xi(t,h)\sim t^{-\nu}g_\xi\left(\frac{h}{t^\Delta}\right)$.　$\xi(t,0)\sim t^{-\nu}$　$\xi(t,h)\sim t^{-\nu}\left(\frac{h}{t^\Delta}\right)^p=t^{-\nu-p\Delta}h^p$

$-p=\nu_h=\frac{\nu}{\Delta}$　$t=0$ 处 $\xi\sim h^{-\nu_h}$.

超标度假设　假设对 d 维系统　$\tilde F(t,h)=\left(\frac{L}{\xi}\right)^d g_1(t,h)+\cancel{(\frac{L}{a})}\left(\frac{L}{a}\right)^d g_2(t,h)$.　a：格距

$\left(\frac{L}{a}\right)^d\to\infty$ 若 $\xi\to+\infty$，且 $L\gg\xi\gg a$，求单位体积自由能 $f_s\sim\frac{F}{L^d}\sim t^{d\nu}g_f\left(\frac{h}{t^\Delta}\right)$.

$\to d\nu=2-\alpha$.　(Landau, $\alpha=0$, $\nu=\frac{1}{2}$, $d=4$)

约瑟夫森关系

多元系的相与化学平衡

多元均匀系的热力学方程

设 K 个组元无化学反应 假设为广延体系：$V(T,p,\alpha n_1,\cdots,\alpha n_k)=\alpha V(T,p,n_1,\cdots,n_k)$ V,S 类似

$V=\sum_{i=1}^{k} n_i\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}$ V,S 类似 记 $v_i=\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}$ 偏摩尔体积 u_i,s_i 类似

$G=\sum_{i=1}^{k} n_i\mu_i$ 其中 $\mu_i=\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}$ 称为第 i 组元的化学势

$$dG=-SdT+Vdp+\sum_{i=1}^{k}\mu_i dn_i \Longrightarrow SdT-Vdp+\sum_{i=1}^{k}n_i d\mu_i=0$$ 吉布斯-杜安（Gibbs关系）

多元复相系的相平衡与相律

k 个组元无化学反应，但每个组元可以有两相 α,β $n_i^\alpha+n_i^\beta=n_i$ 固定

(等T等p下) $\delta G^\alpha=\sum_{i=1}^{k}\mu_i^\alpha\delta n_i^\alpha$ $\delta G^\beta=\sum_{i=1}^{k}\mu_i^\beta\delta n_i^\beta \Rightarrow \delta G=\sum_{i=1}^{k}(\mu_i^\alpha-\mu_i^\beta)\delta n_i^\alpha \Rightarrow \mu_i^\alpha=\mu_i^\beta\ (i=1,\cdots,k)$

Gibbs 相律 设 k 个组元（无化学反应），每个组元有 ϕ 个相，此体系可独立改变的强度量数目 $f=?$

设 $x_i^\alpha=\frac{n_i^\alpha}{n^\alpha}$（浓度）则 $\sum_{i=1}^{k}x_i^\alpha=1$ 每个相 α 有 T^α,p^α，$(k-1)$ 个 x_i^α 共 $k+1$ 个强度量

共 $\phi(k+1)$ 个 而约束有：$T^1=T^2=\cdots=T^\phi$ $p^1=p^2=\cdots=p^\phi$ $\mu_i^1=\mu_i^2=\cdots=\mu_i^\phi\ (i=1,\cdots,k)$

共 $(\phi-1)(k+2)$ 个约束 $\underline{f=\phi(k+1)-(\phi-1)(k+2)=k+2-\phi}$

单元系 $k=1$ 三相点 $\phi=3 \Rightarrow f=0$（备注：可定义相浓度 $\frac{n^\alpha}{n}$（$k-1$），也可独立变化，但不会在强度量中体现出来，故忽略这一自由度）

化学反应（化学平衡）

化学方程式写成 $\sum_i v_iA_i=0$ 约定生成物 $v_i>0$ 反应物 $v_i<0$ 道尔顿定律：$\Delta n_i=v_i\Delta n$ $(i=1,\cdots,k)$

反应热 $Q_p=\Delta H=\sum_{i=1}^{k}v_ih_i$

等T等p下，$\delta G=0=\sum_{i=1}^{k}\mu_i\delta n_i=\left(\sum_{i=1}^{k}\mu_iv_i\right)\delta n \Rightarrow$ 化学平衡条件：$\sum_{i=1}^{k}\mu_iv_i=0$

混合理想气体

Dalton 分压定律 $p=\sum_{i=1}^{k}p_i$ p_i 为第 i 组元分压，即第 i 组元单独存在时的 p $p_i=n_i\frac{RT}{V}$

$\mu_i=\tilde{\mu}(T_i,p_i)$ $\tilde{\mu}$ 为纯的第 i 组元的化学势（半透膜实验）注意 p_i 为分压

$\Rightarrow \mu_i(T)=RT[\phi_i(T)+\ln p_i]$ $G=\sum_{i=1}^{k}\mu_in_i=\sum_{i=1}^{k}n_iRT[\phi_i(T)+\ln(x_ip)]$ $x_i=\frac{n_i}{n}$

$V=\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i}=\sum_{i=1}^{k}\frac{n_iRT}{p}$ 即分压定律

$$S=-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i}=\sum_{i=1}^{k}n_i\left[\int c_{p_i}\frac{dT}{T}-R\ln(x_ip)+s_{i0}\right]=\underbrace{\sum_{i=1}^{k}n_i\left[\int c_{p_i}\frac{dT}{T}-R\ln p+s_{i0}\right]}_{S^{pure}}\underbrace{-R\sum_{i=1}^{k}n_i\ln x_i}_{>0,\text{混合熵}}$$

$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p=\sum_{i=1}^{k}v_iC_{p_i}$（Kirchhoff 方程）

理想气体反应的化学平衡

定义 $\ln K_p(T)=-\sum_i v_i\phi_i(T)$ 则 $\sum_{i=1}^{k}v_i\mu_i=0$ 可写为 $\prod_{i=1}^{k}p_i^{v_i}=K_p(T)$（定压平衡恒量）质量作用定律

$p_i=x_ip$，$\prod_{i=1}^{k}x_i^{v_i}=p^{-\sum_i v_i}K_p(T)\equiv K(p,T)$

$\frac{d}{dT}\ln K_p(T)=\frac{\Delta H}{RT^2}$（范霍夫方程）

定义 定义

理想溶液

非强电解质溶液在无限稀下的极限　组元 $i=1,\cdots,k$. 稀: $n_1 >> n_{i>1}$.（溶剂）

内能 $\frac{U}{n_1} = u_1(T,p) + \sum_{i=2}^{k} u_i(T,p)\left(\frac{n_i}{n_1}\right) + \cdots \simeq \sum_{i=1}^{k} u_i n_i$.　u_i: 偏mol内能在无限稀下的极限.

$V = \sum_{i=1}^{k} v_i n_i$.　$S = \sum_{i=1}^{k} n_i s_i^* + C$.　$T ds_i^* = du_i + p dv_i$.　$C = -R\sum_{i=1}^{k} n_i \ln x_i$.

$G = \sum_{i=1}^{k} n_i [g_i(T,p) + RT\ln x_i]$　$\mu_i = g_i + RT\ln x_i$.　(定义)

溶液与蒸汽的平衡　i组元: $g_i + RT\ln x_i = RT[\phi_i(T) + \ln p_i]$

$\Rightarrow$ 对溶质　$p_i = k_i x_i$　$\ln k_i = \frac{g_i}{RT} - \phi_i(T)$　k_i: 亨利系数.

(亨利定律)

对溶剂　$x_1 \simeq 1$.　$g_1(T,p) = RT[\phi_1(T) + \ln p_1^\circ]$　$x_1 \approx 1$,　$\frac{p_1^\circ - p_1}{p_1^\circ} = \sum_{i>1} x_i$.(拉乌尔定律)

渗透压　$\mu'(T,p) = g_1(T,p') + RT\ln x_1$.　$\mu'(T,p') - \mu'(T,p) \sim \Pi v'$.　$\Pi = p' - p$.

纯溶剂在T,p时化学势

$\Pi v' = -RT\ln x_1 \sim RT\sum_{i>1} x_i$.　(范托夫渗透压方程)

热力学第三定律

不可能用有限的手段使一个物体到达绝对零度

能斯特定理: $\lim_{T\to 0} (\Delta S)_T = 0$

实验总结　$\lim_{T\to 0} C_y = 0$.　$(\Delta S)_T = S_0(y') - S_0(y) + \int_0^T (C_{y'} - C_y)\frac{dT}{T}$　$T\to 0 \Rightarrow S_0(y') = S_0(y)$

绝对熵 $S_0(y) = 0$　$\Rightarrow S(T,y) = \int_0^T C_y \frac{dT}{T}$

微正则系综、经典的孤立系对应系综、E,N 固定。~~$\rho(q,$~~ $\rho(q,p)=C$ $\quad E\le H(q,p)\le E+\Delta E$.

N个全同粒子：$\Omega(E)=\frac{1}{N!\,h^{Nr}}\int_{E\le H\le E+\Delta E} dq\,dp$ （半经典）。

一分子理想气体 $V=L^3$ 周期边界条件：$\vec{p}=\left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)\vec{n}$ $\quad \vec{n}\in\mathbb{Z}^3$.

$H=\sum_{i=1}^{N}\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}$. $\quad \Omega(N,E,V)=\frac{V^N}{N!\,h^{Nr}}\int_{E\le H\le E+\Delta E} d\vec{p}_1\cdots d\vec{p}_N$ 积分区域为3N维空间中的球壳

$\Omega(N,E,V)=\frac{3N}{2E}\left(\frac{V}{h^3}\right)^N\frac{(2\pi mE)^{\frac{3N}{2}}}{N!\,\left(\frac{3N}{2}\right)!}\Delta E$. $\quad\because S(N,E,V)=k_B\ln\Omega$. 使用Striling公式，

$S(N,E,V)\approx Nk_B\ln\left[\left(\frac{4\pi mE}{3Nh^2}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{V}{N}\right)\right]+\frac{5}{2}Nk_B$. （略去 $k_B\ln\Delta E$）.

代入 ~~$U=$~~ $E=\frac{3}{2}Nk_BT$，符合热力学中的熵

利用 ~~A~~ $dS=\frac{1}{T}dE+\frac{p}{T}dV-\frac{\mu}{T}dN$. 和 $E=\frac{3}{2}Nk_BT$，$pV=Nk_BT$ $\quad \mu=k_BT\ln\left[\frac{p}{k_BT}\left(\frac{h^2}{2\pi mk_BT}\right)^{3/2}\right]$ 单粒子的G.

正则系综、一个与大热源接触的宏观系统处于量子态"S"（能量 E_s）概率 $\rho_s\propto\Omega_{total}=e^{\ln\Omega_r(E_0-E_s)}$.

$E_s+E_r=E_0$ 固定，且 $E_r\gg E_s$. $\quad \ln\Omega_r(E_0-E_s)\approx\ln\Omega(E_0)-E_s\left(\frac{\partial\ln\Omega_r(E)}{\partial E}\right)\Big|_{E=E_0}$.

因此 $\rho_s=\frac{1}{Z}e^{-\beta E_s}$. $\beta=\frac{1}{k_BT}$ $\quad$ 归一化 $\Rightarrow Z=\sum_s e^{-\beta E_s}$. Z 配分函数. ~~$Z=Z(T,V)$~~ $Z=Z(T,y)$

巨正则系综、现在还可以交换粒子数（同时与热源、粒子源接触）$\rho_{N,s}\propto e^{\ln\Omega_r(E_0-E_s^{(N)},\,N_0-N)}$

$E_s^{(N)}\ll E_0$，$N\ll N_0$. $\rightarrow \rho_{N,s}=\frac{1}{\Xi}e^{-\beta E_s^{(N)}-\alpha N}$. $\quad \beta=\frac{1}{k_BT}$，$\alpha=-\frac{\mu}{k_BT}$.

$\Xi=\sum_N e^{-\alpha N}\sum_s e^{-\beta E_s^{(N)}}$ 巨配分函数.

K个组元情形，$\rho_{N_1,\cdots,N_K,s}=\frac{1}{\Xi}\exp\left[-\beta E_s^{(N_1,\cdots,N_K)}-\sum_{i=1}^{k}\alpha_iN_i\right]$ $\quad \alpha_i=-\frac{\mu_i}{k_BT}$. $\quad \Xi=\Xi(T,V,\mu)=\Xi(\beta,y,\alpha)$

热力学公式 ~~一般地 $dS=$~~ ① 内能 $U=\bar{E}=\sum_s\frac{1}{Z}e^{-\beta E_s}\cdot E_s=\frac{1}{Z}\left(-\frac{\partial}{\partial\beta}\right)\sum_s e^{-\beta E_s}=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z(\beta,y)$.

② 物态方程（广义力） $dU=TdS+Ydy$ $\quad Y=\frac{1}{Z}\sum_s\left(\frac{\partial E_s}{\partial y}\right)e^{-\beta E_s(y)}=-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\ln Z(\beta,y)$.

pVT系统 $y=V$，$p=\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z(\beta,V)$.

③ 熵 $\quad d\ln Z=\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta}d\beta+\frac{\partial\ln Z}{\partial y}dy$ $\quad$ 由 $dU=TdS+Ydy$ $\rightarrow\frac{1}{k_B}dS=\beta(dU-Ydy)=d\left(\ln Z-\beta\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta}\right)$.

$\longrightarrow S=k_B\left[\ln Z-\beta\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta}\right]$.

$F=U-TS=-\frac{1}{\beta}\ln Z$.

对巨正则系综，$\Xi=\Xi(\alpha,\beta,y)=\sum_N\sum_s e^{-\alpha N-\beta E_s}$ $\quad N=-\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\Xi$ $\quad U=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\Xi$.

~~$Y=-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\beta}$~~ $\quad Y=-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial y}\ln\Xi$ $\quad S=k_B\left[\ln\Xi-\beta\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta}-\alpha\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha}\right]$.

巨势 $J = U - TS - \mu N = -k_B T \ln \Xi$ （对 pVT 系统，$J = -pV$）.

涨落 以正则系综为例） $\langle (E-\bar{E})^2 \rangle = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = k_B T^2 C_V$.

相对涨落 $\sqrt{\frac{\langle (E-\bar{E})^2 \rangle}{\bar{E}^2}} = \sqrt{\frac{k_B T^2 C_V}{\bar{E}^2}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$ （$C_V \sim N$，$\bar{E} \sim N$）.

巨正则系综讨论粒子数涨落：$\sqrt{\frac{\langle (N-\bar{N})^2 \rangle}{\bar{N}^2}} = \sqrt{\frac{k_B T \kappa_T}{V}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$.

涨落的准热力学理论

源：$\boxed{T, p \text{ 固定}}$ $\boxed{S}$ 系统和源之间可以有能量交换和体积功，$\Delta E + \Delta E_r = 0$ $\Delta V + \Delta V_r = 0$.

考虑系统 S 的涨落，忽略源的涨落（N_r 巨大） 计算S发生 $\Delta E, \Delta V$ 涨落概率.

$W \propto \exp\left[\frac{S^{(0)} - \bar{S}^{(0)}}{k_B}\right] = \exp\left(\frac{\Delta S^{(0)}}{k_B}\right)$. $\Delta S^{(0)} = \Delta S + \Delta S_r$. $\Delta S_r = \frac{\Delta E_r + p\Delta V_r}{T} = -\frac{\Delta E + p\Delta V}{T}$.

$W \propto \exp\left(\frac{T\Delta S - \Delta E - p\Delta V}{k_B T}\right)$. 满足热力学定律下一阶项为0.

~~$W \propto \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right)$~~ 二阶：$\Delta E - T\Delta S + p\Delta V = \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}(\Delta S)^2 + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}(\Delta S)(\Delta V) + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}(\Delta V)^2\right]$

$= \frac{1}{2}(\Delta S \Delta T - \Delta p \Delta V)$. （得到推广，可在任何情形适用）

$W \propto \exp\left(-\frac{\Delta S \Delta T - \Delta p \Delta V}{2 k_B T}\right)$. $\Delta S = \frac{C_V}{T}\Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta V$ $\Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V$.

$\to W \propto \exp\left[-\frac{C_V (\Delta T)^2}{2 k_B T^2} + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{(\Delta V)^2}{2 k_B T}\right]$. $\overline{(\Delta T)^2} = k_B T^2 / C_V$. $\overline{(\Delta V)^2} = V \kappa_T k_B T$.

（高斯型涨落） $\Delta T, \Delta V$ 独立：$\overline{(\Delta T)(\Delta V)} = 0$.

近独立子系的分布 ~~（子系间无相互作用）~~ $E = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i$. 子系间相互作用对能量影响可略

N个粒子~~（全同的）~~系统的状态描写 可分辨 $S = (s_1\, s_2 \cdots s_N) \to$ M B 分布

不可分辨 $S = (a_1\, a_2 \cdots)$ $\to$ FD / BE 分布

对可分辨的系统，$Z = \sum_S e^{-\beta E_S} = \sum_{(s_1 \cdots s_N)} e^{-\beta \sum \varepsilon_i} = \left(\sum_{s_1} e^{-\beta \varepsilon_1}\right)\left(\sum_{s_2} e^{-\beta \varepsilon_2}\right) \cdots \left(\sum_{s_N} e^{-\beta \varepsilon_N}\right)$.

$= \underbrace{z_1 \cdots z_N}_{\text{子系配分函数}} = z^N$.

$p_s = \frac{1}{z} e^{-\beta \varepsilon_s}$ 在s态上的粒子数 $\bar{a}_s = N p_s = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}$ $e^{-\alpha} = \frac{N}{z}$

即（量子的）麦克斯韦-玻尔兹曼分布

不可分辨情形，$\Xi = \sum_{N,S} e^{-\alpha N - \beta E_S^{(N)}}$ $E_S^{(N)} = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i = \sum_s a_s \varepsilon_s$. $N = \sum_s a_s$.

$\Xi = \sum_N \sum_{\{a_s\}}' \prod_s \left(e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}\right)^{a_s} = \sum_{\{a_s\}} \prod_s \left(e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}\right)^{a_s} = \prod_s \sum_{a_s} \left(e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}\right)^{a_s}$

在约束 $N = \sum_s a_s$ 下求和.

费米子情形 $\Xi = \prod_s [1+e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}]$. 玻色子情形 $\Xi = \prod_s \frac{1}{1-e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s}}$.

即 $\Xi = \prod_s (1\pm e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s})^{\pm1}$ +1: 费米子 -1: 玻色子. $\ln\Xi = \pm\sum_s \ln(1\pm e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s})$.

定义 $\xi_s = \pm\ln(1\pm e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s})$ $\bar{a}_s = -\frac{\partial\xi_s}{\partial\alpha} = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_s}\pm1}$ +: F.D. -: B.E.

这玩意实际没什么物理意义

若 $e^\alpha >> 1$ F.D./B.E. $\longrightarrow$ M.B. 分布 $\frac{1}{N!}$ 称为非简并条件.

有简并时, 能级 ε_l 简并度 ω_l M.B.: $\bar{a}_l = \omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$. FD/BE: $\bar{a}_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}\pm1}$.

非简并条件 $e^\alpha >> 1 \Leftrightarrow \omega_l >> \bar{a}_l$.

统计分布的另一种推导方式 从 Ω 出发考虑最概然分布 经典条件 $\sum_l a_l = N$ $\sum_l a_l\varepsilon_l = E$ 固定

可分辨: $\Omega_{M.B.} = \frac{N!}{\prod_l a_l!}\prod_l \omega_l^{a_l}$.

B.E. ▯○○○▯○○▯… $\Omega_{B.E.} = \prod_l \frac{(\omega_l+a_l-1)!}{a_l!(\omega_l-1)!}$.

F.D. $\Omega_{F.D.} = \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l-a_l)!}$.

非简并条件 $\omega_l >> a_l$ 下 $\Omega_{B.E.} \simeq \Omega_{F.D.} \simeq \frac{\Omega_{M.B.}}{N!}$ (量子的遗迹)

以 M.B. 为例, $\ln\Omega_M \approx N\ln N - N - \sum_l (a_l\ln a_l - a_l) + \sum_l a_l \ln\omega_l = N\ln N - \sum_l a_l\ln a_l + \sum_l a_l\ln\omega_l$

$\delta\ln\Omega - \alpha\delta N - \beta\delta E = -\sum_l [\ln(\frac{a_l}{\omega_l}) + \alpha + \beta\varepsilon_l]\delta a_l = 0$. $\Rightarrow \hat{a}_l = \omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$. 其中 α,β 是拉格朗日乘子.

涨落: $\ln\Omega[\{\hat{a}_l+\delta a_l\}] - \ln\Omega[\{\hat{a}_l\}] = \ln\frac{\delta\Omega+\Omega}{\Omega} = -\frac{1}{2}\sum_l\left(\frac{\delta a_l}{\hat{a}_l}\right)^2\hat{a}_l$. 假设 $\frac{\delta a_l}{\hat{a}_l} = \epsilon$.

$\ln\frac{\delta\Omega+\Omega}{\Omega} = -\frac{1}{2}\epsilon^2 N$. $\frac{\Omega+\delta\Omega}{\Omega} \sim \exp(-\frac{1}{2}\epsilon^2 N)$. $\epsilon \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$.

近独立子系中粒子数分布的涨落

对 F.D. 或 B.E. $\langle(a_s-\bar{a}_s)^2\rangle = -\frac{\partial\bar{a}_s}{\partial\alpha} = \bar{a}_s(1\mp\bar{a}_s)$ -: F.D. +: B.E.

对 F.D. 而言, $a_s \sim 0$ or 1. $\langle(a_s-\bar{a}_s)^2\rangle \sim 0$ 对 B.E. $\langle(a_s-\bar{a}_s)^2\rangle \sim \bar{a}_s^2$ $(\bar{a}_s >> 1)$

相对涨落 ~ 1. (量子全同性导致).

量子理想气体

（准连续）

理想玻色气体 弱简并非相对论性 $\varepsilon=\frac{p^2}{2m}\simeq\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 n^2$. 通常温度下 $\Delta\varepsilon\sim\frac{\hbar^2}{mL^2}\ll k_BT$.

准连续条件下，求和 → 积分.

$\ln\Xi=-\sum_s\ln(1-e^{-\alpha-\beta\varepsilon_s})$ $V=L^3$ 中 d^3p 内量子态个数 $\frac{Vd^3p}{h^3}=\frac{4\pi Vp^2dp}{h^3}=\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{\frac32}\varepsilon^{\frac12}d\varepsilon$.

记为 $g(\varepsilon)d\varepsilon$ ~~态~~（态密度）表示单粒子能量 $\varepsilon\sim\varepsilon+d\varepsilon$ 中的态数目，忽略了粒子自旋.

$\ln\Xi=-\frac{2\pi V}{h^3}(2mk_BT)^{\frac32}\int_0^\infty\ln(1-e^{-\alpha-x})\,x^{1/2}dx$. $x=\beta\varepsilon=\frac{\varepsilon}{k_BT}$ $\alpha=-\frac{\mu}{k_BT}$.

记 $e^{-\alpha}=e^{\mu/k_BT}\triangleq z$（逸度） $\ln\Xi=\frac{V}{h^3}(2\pi mk_BT)^{3/2}\sum_{j=1}^\infty\frac{z^j}{j^{5/2}}$ 定义 $g_s(z)=\sum_{j=1}^\infty\frac{z^j}{j^s}$.

定义粒子的热波长 $\lambda_T=\frac{h}{(2\pi mk_BT)^{\frac12}}$. 即 $\varepsilon\sim\pi k_BT$ 时的德布罗意波长. 则

$\ln\Xi=\left(\frac{V}{\lambda_T^3}\right)g_{5/2}(z)$.

$\bar N=-\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha}=\left(\frac{V}{\lambda_T^3}\right)g_{3/2}(z)$ $U=-\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta}=\frac32k_BT\left(\frac{V}{\lambda_T^3}\right)g_{5/2}(z)$.

$pV=-J=k_BT\ln\Xi=k_BT\left(\frac{V}{\lambda_T^3}\right)g_{5/2}(z)$.

$S=k_B[\ln\Xi+\beta U+\alpha N]$ ~~$=k_B\left(\frac{V}{\lambda_T^3}\right)$~~

引入无量纲参数 $y=\frac{\bar N}{V}\lambda_T^3=n\lambda_T^3$ 表示：在热波长尺度范围内平均粒子数.

$y\ll1$：弱简并气体 $y\sim1$ 强简并. （弱简并：$\frac{V}{\lambda_T^3}\gg N$，准连续：$\frac{V}{\lambda_T^3}\gg1$）

$y=g_{3/2}(z)=\sum_{j=1}^\infty\frac{z^j}{j^{3/2}}=z+\frac{z^2}{2^{3/2}}+\frac{z^3}{3^{3/2}}$. $y\ll1\Leftrightarrow z\ll1$. 反解：$z=y-\frac{y^2}{2^{3/2}}+\cdots$

以物态方程为例，$pV=k_BT\left(\frac{V}{\lambda_T^3}\right)g_{5/2}(z)\to\frac{pV}{Nk_BT}=\frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)}=1-\frac{1}{2^{5/2}}y+\cdots(y\ll1)$.

（等效的相互吸引，粒子全同性的统计关联，量子效应） $p_{B.E.}<p_{理想气体}$.

玻色-爱因斯坦凝聚（~~简并~~ 强简并情形）

$z=1$ 时 $y_{max}=\zeta(3/2)=2.612$. $z_{max}=1$ 对应 $\alpha=0$ $\bar a_s=\frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon-\mu}{k_BT}\right)-1}$.

$\varepsilon\in[0,+\infty)$ 准连续 若 $\mu>0$，$\varepsilon=\mu$ 时 $\bar a_s\to\infty$ ⇒ 理想玻色气体 $\mu\le0$ $\alpha\ge0$ $z_{max}=1$.

若令 $T\to0$，$y\to+\infty$ 与 $y_{max}=2.612$ 矛盾. → 基态粒子数不可忽略（一定温度时 $\mu\to0$）.

取 $\bar N=\bar N_{\varepsilon=0}+\bar N_{\varepsilon>0}$ $\ln\Xi=-\frac{2\pi V}{h^3}(2mk_BT)^{3/2}\int_0^\infty\ln(1-e^{-\alpha-x})\sqrt{x}\,dx-\ln(1-e^{-\alpha})$.

$\bar N_{\varepsilon>0}=\frac{V}{\lambda_T^3}g_{3/2}(z=1)$ $\bar N_{\varepsilon=0}=\bar N-\bar N_{\varepsilon>0}$ ~~$=n\left[1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\right]$~~

⇒ $n_0(T)=n\left[1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\right]$ $n\lambda_{T_c}^3=\zeta\left(\frac32\right)$ $T_c=\frac{2\pi}{\zeta(3/2)^{2/3}}\frac{\hbar^2}{mk_B}n^{2/3}$.

$$p=\frac23\frac{U}{V}=\begin{cases}\frac{k_BT}{\lambda_T^3}g_{5/2}(z)=nk_BT\frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} & T>T_c\\ \frac{k_BT}{\lambda_T^3}\zeta\left(\frac52\right)=nk_BT\frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)}\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} & T<T_c\end{cases}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \begin{cases} \left[\frac{15}{4}\frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \frac{9}{4}\frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)}\right] N k_B & T > T_c \\ \left[\frac{15}{4}\frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)}\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\right] N k_B. & T < T_c. \end{cases}$$

C_V 连续，$\frac{dC_V}{dT}$ 不连续（三级相变）.

黑体辐射的统计~~物理~~理论

在自由电子稀少的空间，光子可视为理想玻色气体．两种视角：(i) 简正模式 (ii) 光子气体

简正模式 每个模式用 $(\vec{k}, s)$ 表述，$\underbrace{E = \sum_{\vec{k}, s} (n_{\vec{k}, s} + \frac{1}{2}) \hbar\omega_{\vec{k}}}$. 不同模式间可分辨的近独立子．

$Z = \prod_{\vec{k}, s} Z_{\{\vec{k}, s\}}$. 其中 $Z_{\{\vec{k}, s\}} = \sum_{n_{\{\vec{k}, s\}}} e^{-\beta(n_{\{\vec{k}, s\}} + 1/2)\hbar\omega_{\vec{k}}} = 2\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+\frac{1}{2})\hbar\omega_{\vec{k}}}$.

$$= \frac{e^{-\beta\hbar\omega_{\vec{k}}/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_{\vec{k}}}}$$

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta} = \sum_{\vec{k}, s}\left(-\frac{\partial \ln Z_{\{\vec{k}, s\}}}{\partial\beta}\right) = U_0 + 2\sum_{\vec{k}} \frac{\partial}{\partial\beta} \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega_{\vec{k}}}).$$

$\sum_{\vec{k}} \to \int \frac{4\pi k^2 dk \cdot V}{h^3} \cdot \hbar^3$. $\omega = ck$. $\Rightarrow \underline{\frac{U(\omega, T)}{V} d\omega = \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} d\omega}$. (能谱密度)

另一种视角：光子气体 $n_{\{\vec{k}, s\}}$ 每改变 1，视为增加/减少一个光子．

光子 $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ $\varepsilon = \hbar\omega$. 玻色子 $s = 1$. $S_z = \pm 1$ 自旋 $\neq 0$ 光子静止质量为 0，规范对称性要求．

物理上只有横光子，没有纵光子（对应 $\vec{E} \parallel \vec{k}$）.

$\bar{a}_l = \frac{\omega_l}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$. 其中 $\omega_l = \frac{8\pi V k^2 dk}{(2\pi)^3}$ $\Rightarrow \frac{U(\omega, T)}{V} d\omega = \bar{a}_l(\hbar\omega) = \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} d\omega$.

固体的低温热容量

爱因斯坦模型 3N 个振子以共同频率 ω 振动．

$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+\frac{1}{2})\hbar\omega}$ $U = -3N\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta} = \frac{3}{2}N\hbar\omega + \frac{3N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$

$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3Nk\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2}$ 低温 $\left(\frac{\hbar\omega}{kT} \gg 1\right)$ 下：$C_V \approx 3Nk_B\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}$

高温下：$C_V = 3Nk_B$.（杜隆-珀替定律）. 引入 $\hbar\omega = k_B\theta_E$. $C_V \approx 3Nk_B\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 e^{-\theta_E/T}$

德拜模型 原子振动 → 声波 纵声波 $\omega = c_l k$ 横声波 $\omega = c_t k$.

$g(\omega) d\omega = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3}\right)\omega^2 d\omega$.

$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3N$. 定义截止频率 ω_D.

$U = U_0 + \int_0^{\omega_D} g(\omega)\left(\frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}\right) d\omega$.

定义两个无量纲参数 $y = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ $x = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T}$.

$U = U_0 + 3Nk_BT\,D(x)$ $D(x) = \frac{3}{x^3}\int_0^x \frac{y^3\,dy}{e^y-1}$ $u=\frac{1}{x}$, $f_D(u) = 3u^3\int_0^{\frac{1}{u}}\frac{y^4 e^y\,dy}{(e^y-1)^2}$.

则 $C_V = 3Nk_B f_D(T/\theta_D)$ 其中 $\theta_D = Tx = \hbar\omega_D/k_B$. 德拜特征温度.

高温: $T \gg \theta_D$. $x\ll 1$ $u\gg 1$. $D(0)=f_D(\infty)\simeq 1$. $U=U_0+3Nk_BT$ $C_V=3Nk_B$.

低温 $T\ll\theta_D$. $x\gg 1$ $u\ll 1$. $D(x)\simeq \frac{\pi^4}{5x^3}$. $U = U_0+3Nk_B\left(\frac{\pi^4}{5}\right)\frac{T^4}{\theta_D^3}$.

$C_V = 3Nk_B\frac{4\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$. → 德拜 T^3 律. 对绝缘固体符合更好

对金属, 在低温下 $C_V \simeq \underbrace{aT}_{\text{自由电子气贡献}} + bT^3$. 对磁性物质, 磁性自旋波还会贡献 $T^{3/2}$ 项.

理想费米气体

弱简并理想费米气体 $\ln\Xi = \frac{2\pi(2s+1)V}{h^3}(2mk_BT)^{3/2}\int_0^\infty \ln(1+e^{-\alpha-x})\sqrt{x}\,dx$.

展开积分 $\ln\Xi = \frac{(2s+1)V}{h^3}(2\pi mk_BT)^{3/2}\sum_{j=1}^\infty (-1)^{j-1}\frac{e^{-j\alpha}}{j^{5/2}}$ $\bar N = -\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\alpha} = \frac{(2s+1)V}{h^3}(2\pi mk_BT)^{3/2}\sum_{j=1}^\infty(-1)^{j-1}\frac{e^{-j\alpha}}{j^{3/2}}$.

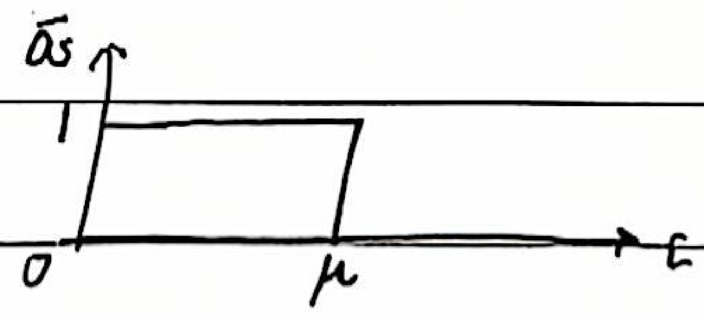
可定义 $f_s(z) = \sum_{j=1}^\infty\frac{(-1)^{j-1}z^j}{j^s}$. $U = -\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\beta} = \frac{3}{2}k_BT\ln\Xi$. $p = \frac{1}{\beta}\frac{\partial\ln\Xi}{\partial V} = \frac{2U}{3V}$

定义 $y = \frac{\bar N h^3}{(2s+1)V(2\pi mk_BT)^{3/2}} = \frac{n\lambda_T^3}{2s+1}$ 反解 $z = y + \frac{1}{2^{3/2}}y^2 + \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}}\right)y^3+\cdots$

代入有 $\frac{pV}{\bar Nk_BT} = \frac{2U}{3\bar Nk_BT} = \frac{\ln\Xi}{\bar N} = 1+\frac{1}{2^{5/2}}y+\cdots$ p比经典压强大: 等效的排斥

强简并理想费米气体 金属中的电子气 自由电子 ← Drude模型, 经典统计.

零温时情形 $T=0$. $\bar a_s = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_BT}}+1}$



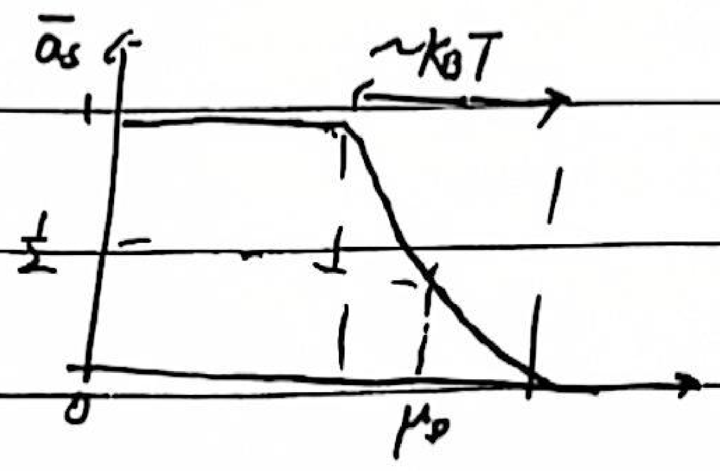
设 $s=\frac{1}{2}$.

$\bar N = \int_0^{\mu_0}\frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon$ ⇒ $\mu_0 = \underbrace{\varepsilon_F}_{\text{费米能量}} = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} = \frac{\hbar^2k_F^2}{2m} = \frac{p_F^2}{2m}$ → 费米动量 费米波矢.

内能 $U=\int_0^{\mu_0}\frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\varepsilon^{3/2}\,d\varepsilon = \frac{3}{5}\bar N\varepsilon_F$. $p = \frac{2}{3}\frac{U}{V} = \frac{2}{5}n\varepsilon_F$. (简并压).

玻色气体在 0K 时 $U=0$, $p=0$ 凝聚在基态。费米子由于泡利不相容原理, 粒子填满费米球.

非零温下. 设 $k_BT\ll\varepsilon_F=\mu_0$. $\bar N = \frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^\infty\frac{\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_BT}}+1}$. $U = \frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}\int_0^\infty\frac{\varepsilon^{3/2}\,d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon-\mu}{k_BT}\right)+1}$.



形如 $I = \int_0^\infty\frac{\eta(\varepsilon)\,d\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon-\mu}{k_BT}\right)+1}$ 的展开式 (索末菲展开式).

$$I = \int_0^\mu\eta(\varepsilon)\,d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2\eta'(\mu)+\frac{7\pi^4}{720}(k_BT)^4\eta'''(\mu)+\cdots$$

得到 $N=\frac{2}{3}c\mu^{3/2}\left[1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{k_BT}{\mu}\right)^2\right]$ $U=\frac{2}{5}c\mu^{5/2}\left[1+\frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{k_BT}{\mu}\right)^2\right]$

其中 $c=\frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{3/2}$ 得 $\mu=\mu_0\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_BT}{\mu_0}\right)^2\right]$ $U=\frac{3}{5}N\mu_0\left[1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{k_BT}{\mu_0}\right)^2\right]$.

$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=Nk_B\left(\frac{\pi}{2}\right)^2\left(\frac{k_BT}{\mu_0}\right)\propto T$. 只有在 k_BT 薄层内粒子贡献 C_V.

磁场中的强简并理想气体 磁场较弱、静. 讨论区域: $\mu_BB \ll k_BT \ll \varepsilon_F$ 和 $k_BT \lesssim \mu_BB \ll \varepsilon_F$.

电子有自旋/轨道运动(磁矩). 先考虑自旋影响. $\vec{\mu}=g\mu_B\vec{s}$ ($s=\frac{1}{2}$) 电子: $g=-2$. $\varepsilon=\frac{p^2}{2m}\pm\mu_BB_0$. ($\mu_B$ 玻尔磁子 $\frac{e\hbar}{2mc}$).

$g_+(\varepsilon)=g_-(\varepsilon)=\frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\sqrt{\varepsilon\mp\mu_BB_0}$. $N_\pm=\int_{\pm\mu_BB_0}^{\mu_0}g_\pm(\varepsilon\mp\mu_BB)d\varepsilon$. 令 $\varepsilon'=\varepsilon\mp\mu_BB_0$, 则

$N_\pm=\int_0^{\mu\mp\mu_BB_0}g_\pm(\varepsilon)d\varepsilon$. $N=N_++N_-=\frac{4\pi V}{3h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\left[(\mu+\mu_BB_0)^{\frac{3}{2}}+(\mu-\mu_BB_0)^{3/2}\right]$

$\mu_BB_0\ll\mu$ 下, B 对 N 的影响量级为 $\left(\frac{\mu_BB_0}{\varepsilon_F}\right)^2$. 在讨论区域下可略. $N=\frac{8\pi V}{3}\left(\frac{2m\mu}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$.

磁化强度 $M=\frac{1}{V}\mu_B(N_--N_+)=\frac{4\pi}{3h^3}(2m)^{3/2}\mu^{\frac{3}{2}}\cdot2\cdot\frac{3}{2}\left(\frac{\mu_BB_0}{\mu}\right)\cdot\mu_B=\frac{3n\mu_B^2}{2\varepsilon_F}B_0$.

得泡利顺磁性的磁化率 $\chi_{para}=\frac{3n\mu_B^2}{2\varepsilon_F}$. (注意: N_-, N_+ 中"-""+"指能量变为"-"还是"+", 不是磁矩与磁场是否同向)

轨道运动引起的磁矩. $H=\frac{1}{2m}(\vec{p}+\frac{e}{c}\vec{A})^2$. 回旋频率 $\omega_B=\frac{eB_0}{mc}$.

$\vec{p}^2=p_z^2+\vec{p}_\perp^{\,2}\longrightarrow$ 量子化后相当于一个谐振子. $\varepsilon=\frac{p^2}{2m}+(n+\frac{1}{2})\hbar\omega_B$. $\hbar\omega_B=\mu_BB_0$

$\ln\Xi\to J=-k_BT\ln\Xi$. $\chi=\frac{1}{V}\frac{\partial^2}{\partial B_0^2}(k_BT\ln\Xi)$. 计算得 $k_BT\ln\Xi=\frac{2}{5}N\varepsilon_F\left[1-\frac{5}{32}\left(\frac{\hbar\omega_B}{\varepsilon_F}\right)^2\right]$

故得到朗道抗磁性的磁化率 $\chi_{dia}=-\frac{n\mu_B^2}{2\varepsilon_F}$ $\chi_{dia}=-\frac{1}{3}\chi_{para}$.

即总体上自由电子气表现出顺磁性. 真实固体中的电子气, $\chi_{dia}=-\frac{1}{3}\left(\frac{m_e}{m_e^*}\right)^2\chi_{para}$.

m_e^* 为包含了电子与晶格相互作用后的有效质量.

GaAs 半导体中 $m_e^*\ll m_e$, 总体体现抗磁性.

经典流体

经典理想气体

单原子分子理想气体 只有平动动能 考虑全同性, $Z=\frac{z^N}{N!}$ $z=V\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$.

$p=\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial V}\ln Z=\frac{NkT}{V}$ $U=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z=\frac{3}{2}Nk_BT$. $S=\frac{3}{2}Nk_BT+Nk_B\ln\frac{V}{N}+\frac{3}{2}Nk_B\left[\frac{5}{3}+\ln\frac{2\pi mk_BT}{h^2}\right]$.

双原子分子气体的热容量 $E=\sum_{i=1}^{N}(\varepsilon_i^{(t)}+\varepsilon_i^{(r)}+\varepsilon_i^{(v)})$. $\varepsilon_i^{(r)}=\frac{J^2}{2I}$

$z = z^{(t)} \cdot z^{(r)} \cdot z^{(v)}$ $C_V = C_V^{(t)} + C_V^{(r)} + C_V^{(v)}$ $C_V^{(t)} = \frac{3}{2} N k_B$.

$U^{(v)} = \frac{N\hbar\omega}{2} + \frac{N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}$ $C_V^{(v)} = N k_B \left(\frac{\theta_v}{T}\right)^2 e^{-\theta_v/T}$ ($\theta_v \gg T$ 时) $\theta_v = \frac{\hbar\omega}{k_B}$ 振动特征温度 $\sim 10^3 K$.

即一般室温下，振动自由度被冻结，对热容几乎没有贡献

转动自由度 $\varepsilon_j^{(r)} = \frac{j(j+1)\hbar^2}{2I}$ $j = 0, 1, 2, \cdots$ 简并度 $\omega_j = 2j+1$. $z^{(r)} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{j(j+1)\hbar^2}{2I k_B T}}$.

转动特征温度 $\theta_r \triangleq \frac{\hbar^2}{2I k_B}$. $z^{(r)} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-j(j+1)\left(\frac{\theta_r}{T}\right)}$ $\theta_r \sim 10^0 \sim 10^1 K$.

高温 $T \gg \theta_r$ $\left(\frac{\theta_r}{T}\right) \ll 1$. 令 $x = j(j+1)\frac{\theta_r}{T}$. 则 x 可看作连续变化 $dx = (2j+1)\frac{\theta_r}{T}$. $z^{(r)} = \int_0^{\infty} \left(\frac{T}{\theta_r}\right) e^{-x} dx = T/\theta_r$.

$U^{(r)} = -N \frac{\partial \ln z}{\partial \beta} = N k_B T$ $C_V^{(r)} = N k_B$.

低温 $T \sim \theta_r$ 数值计算 H核p为费米子，两个H核交换平反对称 $\psi = \psi_{轨} \cdot \psi_{自}$

如果双原子分子两个原子核相同(H_2, O_2)量子全同性影响 j 的取值. H_2 分子分为正氢(三重态)(两氢核自旋平行)和仲氢(单态)(两氢核自旋反平行). 正氢占 ~~1/4~~ 3/4，仲氢占 1/4 全同性要求正氢分子 j 只取奇数，仲氢分子 j 只取偶数.

正: $z_o^{(r)} = \sum_{j=1,3,\cdots} (2j+1) e^{-j(j+1)\frac{\theta_r}{T}}$ 仲: $z_p^{(r)} = \sum_{j=0,2,\cdots} (2j+1) e^{-j(j+1)\frac{\theta_r}{T}}$ $C_V^{(r)} = \frac{3}{4} C_{V_o}^{(r)} + \frac{1}{4} C_{V_p}^{(r)}$

三重态: $|\uparrow\uparrow\rangle$ $|\downarrow\downarrow\rangle$ $\frac{1}{\sqrt{2}}[|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle]$ $S=1$; 单态 $\frac{1}{\sqrt{2}}[|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle]$. $S=0$. 故要求 $\psi_{轨}$ 必须反对称，要求 j 取奇数.

仲氢要求 $\psi_{轨}$ 必须对称，即 j 取偶数.

不考虑分子内电子运动对热容贡献，因为电子能级间隔 $\sim eV \sim 10^4 K$ 通常温下自由度冻结.

$T \ll \theta$: 该自由度被冻结 $T \sim \theta$: 使用量子方法 $T \gg \theta$: 能均分定理.

混合理想气体及其化学反应. 假定 k 种分子，每种 N_i 个. $\sum_{i=1}^{k} N_i = N$.

巨正则系综下， $\ln \Xi = \sum_{i=1}^{k} e^{-\alpha_i} z_i$. 推导如下: $\Xi = \prod_i \sum_{N_i} \left(\sum_{s_i} e^{-\alpha_i - \beta\varepsilon_{s_i}}\right)^{N_i} \frac{1}{N_i!} = \prod_i \sum_{N_i} (e^{-\alpha_i} z_i)^{N_i} \frac{1}{N_i!}$

$\Xi = \prod_i \exp(e^{-\alpha_i} z_i)$. $\Rightarrow \ln \Xi = \sum_i e^{-\alpha_i} z_i$. 注意必须考虑全同性因子 $\frac{1}{N_i!}$ 的知面.

$z_i^{(t)} = V\left(\frac{2\pi m_i}{\beta h^2}\right)^{3/2}$. $\bar{N}_i = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha_i} = e^{-\alpha_i} z_i$ $p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} = \sum_{i=1}^{k} p_i$ $p_i = \frac{N_i k_B T}{V}$.

$U = \sum_{i=1}^{k} \bar{N}_i \left(\frac{3}{2} k_B T - \frac{d \ln z_i(\beta)}{d\beta}\right)$ z_i 为除平动部分以外其余部分(转动、振动等)

$S = k_B \sum_{i=1}^{k} \bar{N}_i \left(\frac{5}{2} + \alpha_i - \beta \frac{d \ln z_i(\beta)}{d\beta}\right) = k_B \sum_{i=1}^{k} \bar{N}_i \left(1 + \beta \bar{\varepsilon}_i - \phi_i(T) - \ln p\right) - k_B \sum_{i=1}^{k} \bar{N}_i \ln x_i$.

第一项是各组分熵直接相加，第二项是混合熵 $S_{mix} = -k_B \sum_{i=1}^{k} \bar{N}_i \ln x_i$.

$\mu_i = RT[\phi_i(T) + \ln p_i]$ 其中 $\phi_i(T) = \ln\left[\frac{1}{k_B T z_i(T)} \left(\frac{h^2}{2\pi m_i k_B T}\right)^{3/2}\right]$.

实际气体的物态方程 迈耶的集团展开理论: 适用于流体数密度不是很大，分子间作用力不是长程情形.

单原子分子 假设原子势可用对势描述 $H = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} \phi(r_{ij})$.

$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \left(\frac{z}{\lambda_T^3}\right)^N Q_N(T,V)$. 其中 $z = e^{-\alpha} = e^{\beta\mu}$. $\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$

$Q_N(T,V)$ 为位形积分 $Q_N(T,V) = \frac{1}{N!} \int\cdots\int \exp\left(-\beta \sum_{i<j} \phi(r_{ij})\right) d^3r_1 \cdots d^3r_N$.

$f_{ij} \triangleq e^{-\beta\phi(r_{ij})} - 1$, $Q_N = \frac{1}{N!} \int\cdots\int \prod_{i<j} (1 + f_{ij}) d^3r_1 \cdots d^3r_N$

$= \frac{1}{N!} \int\cdots\int \left(1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \sum_{i<j, k<l} f_{ij} f_{kl} + \cdots\right) d^3r_1 \cdots d^3r_N$.

图的角度，由此连成图点构成集团，集团按其包含的分子数分为单粒子集团、二粒子集团等

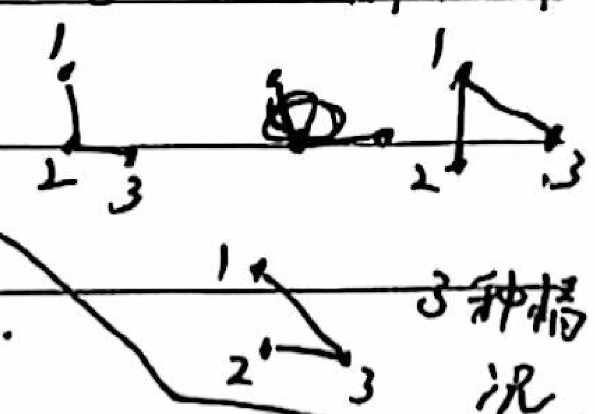
对集团 c，其包含 n_c 个圆点，则 $b_c(T) \triangleq \frac{1}{n_c!V}\sum_P \int d^3r_1 \cdots d^3r_{n_c} \prod_{l\in c} f_l$. （l 表示 f_{ij} 的双下标

求和 $\sum_P$ 表示对集团的点的标号的不同置换 $P(1,2,\cdots,n_c)$ 求和（保持每个 f_{ij} 中 $i<j$）

a_N 中 $\frac{1}{N!}$ 是分子置换因子，积前分子可以标序号。$\frac{N!}{\prod_c m_c!(n_c!)^{m_c}}$

~~$b_{..}$~~ = $b_{..}^2$ 是组内置换因子，消除组内重复排列. b_3 中不包括 ⊏ 这种指针.

b_3 是考虑：



3 种情况.

例：单粒子集团 $b_1 = 1$. 二粒子集团 $b_2 = \frac{1}{2!V}\int d^3r_1\, d^3r_2\, f_{12}$

$b_3 = \frac{1}{3!V}\int d^3r_1 d^3r_2 d^3r_3 \, (f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23})$.

假设某个图中具有 n_c 个圆点的集团 c 出现了 m_c 次 满足约束 $N = \sum_c m_c n_c$.

$$a_N = \sum_{\{m_c\}}' \frac{1}{N!}\left(\frac{N!}{\prod_c m_c!\,(n_c!)^{m_c}} \prod_s \left(V n_s!\, b_s(T)\right)^{m_s}\right).$$

$\sum'_{\{m_s\}}$ 表示约束下求和.

因此 $$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty}\left(\frac{z}{\lambda_T^3}\right)^{\sum_c m_c n_c} \sum_{\{m_c\}}' \prod_c \frac{[Vb_c(T)]^{m_c}}{m_c!} = \sum_{\{m_c\}}\left(\frac{z}{\lambda_T^3}\right)^{\sum_c m_c n_c}\prod_c \frac{[Vb_c(T)]^{m_c}}{m_c!} = \sum_{\{m_c\}}\prod_c \frac{1}{m_c!}\left[\left(\frac{z}{\lambda_T^3}\right)^{n_c} Vb_c(T)\right]^{m_c}$$

$$= \prod_c \sum_{m_c}\frac{1}{m_c!}\left[\left(\frac{z}{\lambda_T^3}\right)^{n_c} Vb_c(T)\right]^{m_c} = \prod_c \exp\left[\left(\frac{z}{\lambda_T^3}\right)^{n_c} Vb_c(T)\right]$$

由 $J = -\frac{1}{\beta}\ln\Xi = -pV$ 得 $\frac{p}{k_BT} = \sum_c\left[\left(\frac{z}{\lambda_T^3}\right)^{n_c} b_c(T)\right]$

$n = \frac{\bar N}{V} = -\frac{1}{V}\frac{\partial}{\partial\alpha}\ln\Xi = \sum_c n_c\left[\left(\frac{z}{\lambda_T^3}\right)^{n_c} b_c(T)\right]$. 反解得 $\frac{p}{k_BT} = n + B_2(T)n^2 + B_3(T)n^3 + \cdots$

其中第二位力系数 $B_2(T) = -\frac{1}{2}\int d^3r\, f(r)$. 第三位力系数 $B_3(T) = -\frac{1}{3V}\int d^3r_1 d^3r_2 d^3r_3\, f_{12}f_{23}f_{13}$.

在气体发生相变的凝聚为液体的相变点处，迈耶理论的集团展开发散

惰性气体中单原子分子间的伦纳德-琼斯势：$\phi(r) = \phi_0\left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{r_0}{r}\right)^{6}\right]$ 又称 12-6 势.

硬心伦纳德-琼斯势 $\phi(r) = \begin{cases} +\infty & r<r_0 \\ -\phi_0\left(\frac{r_0}{r}\right)^6 & r\geq r_0 \end{cases}$. 积分得 $B_2(T) = b - \frac{a}{Nk_BT}$.

其中 $a = \frac{2\pi}{3}\phi_0 r_0^3$ $b = \frac{2\pi}{3} r_0^3$. 得 $\left(p + \frac{N^2a}{V^2}\right)(V - Nb) = NkT$ $(V \gg b)$.

只有单粒子不可约的集团会对位力系数有影响（被剪掉其中一段图仍连通 △）$B_n(T) = (n-1)\bar{\beta}_n/n!$

其中 $\bar{\beta}_n(T)$ 即单粒子不可约的 n 粒子集团积分

液体的热力学性质 液体的体性质（不考虑表面） n 过大，集团展开发散.

对分布函数 设分子服从经典力学 分子 i, j 间相互作用为 $U(\vec r_i - \vec r_j)$.

概率密度 $p(\vec r_1, \cdots, \vec r_N) = \frac{1}{N!\, a_N(T,V)}\exp\left[-\beta\sum_{i<j} U(\vec r_i - \vec r_j)\right]$

→ 归一化因子.

$$\int d^3x_1 \sum_{i\neq j}^{N} \rho_{ij}(\vec{x}_1,\vec{x}_2) = \sum_{i\neq j}^{N} \rho_j(\vec{x}_2) = \sum_{i\neq j}^{N} \frac{1}{V} = \frac{N(N-1)}{V}$$

按 $P(\vec{x}_1,\cdots,\vec{x}_N)$ 取平均

$$= \sum_{i\neq j}^{N} \rho_{ij}(\vec{x}_1,\vec{x}_2).$$

单体分布函数 $n_1(\vec{x}) = \sum_{i=1}^{N} \langle \delta(\vec{x}-\vec{r}_i)\rangle = \sum_{i=1}^{N} \rho_i(\vec{x})$ 两体 $n_2(\vec{x}_1,\vec{x}_2) = \sum_{i\neq j} \langle \delta(\vec{x}_1-\vec{r}_i)\delta(\vec{x}_2-\vec{r}_j)\rangle$

若系统各向同性，$n_2(\vec{x}_1,\vec{x}_2) = n_2(|\vec{x}_1-\vec{x}_2|) = (\frac{N}{V})^2 g(|\vec{x}_1-\vec{x}_2|)$ $n_1(\vec{x}) = \frac{N}{V}$

其中 $g(r)$ 称为对分布函数，无量纲。$r\to\infty$ $g(r)\to 1$ $g(r)\neq 1$ 体现了相距为 r 的两个分子关联

光散射 结构因子 $S(\vec{q})-1 = \frac{N}{V}\int d^3r [g(r)-1] e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}$ 散射光强 $I \propto |S(\vec{q})|^2$

$g(|\vec{x}_1-\vec{x}_2|) = \frac{V^2}{N^2} n_2(|\vec{x}_1-\vec{x}_2|)$ 两边积分 $\int d^3r[g(\vec{r})-1] = -\frac{V}{N} + V\frac{\langle \Delta N^2\rangle}{N^2}$

（$\int d^3x_1 \, n_2(|\vec{x}_1-\vec{x}_2|) = \frac{N(N-1)}{V}$，允许涨落，~~g(1+…)~~ 等号右边换成 $\langle N(N-1)\rangle / V$.）其中 $(\Delta N)^2 = \langle (N-\langle N\rangle)^2\rangle$

利用巨正则分布中粒子数涨落公式，$n\int d^3r[g(r)-1] = -1 + nk_BT\kappa_T$. 称为液体的涨落物态方程或压缩性方程

$h(r) \equiv g(r)-1$ 称为对关联函数 一般不可压缩：$n\int d^3r[g(r)-1] \approx -1$.

利用位力定理，还可得到 $pV = Nk_BT\left[1-\frac{n}{6k_BT}\int d^3r\,(\vec{r}\cdot\nabla V(\vec{r}))g(\vec{r})\right]$. 以上适用于只有两体作用情形

~~等离子体~~ 稀薄等离子体的统计性质 长程相互作用 $\int d^3r\, f(r) = \int d^3r\,(e^{-\beta\phi}-1) \simeq \int 4\pi r^2 dr[-\beta\phi] \to \infty$.

$\Rightarrow$ 集团展开失效

完全电离的整体电中性的宏观系统 离子电荷 ze 典型电势能 $(ze)^2 n^{1/3} \ll k_BT$.

即 $n \ll \left(\frac{k_BT}{z^2e}\right)^3$: 静电引起内能变化 $U_{int} = \frac{V}{2}\sum_i (z_ie)\,n_{i0}\,\phi_i$ ϕ_i: 第 i 种离子感受到的平均静电势.

$n_i(r) = n_{i0}\exp\left(-\frac{z_ie\phi(r)}{k_BT}\right)$. 考虑一个特定离子周围的离子分布. 展开 $n_i(r) \simeq n_{i0} - \frac{n_{i0}z_ie\phi(r)}{k_BT}$.

又 $\nabla^2\phi = -4\pi\sum_i (z_ie)\,n_i(r)$. $\Rightarrow$ $\nabla^2\phi - \kappa^2\phi = 0$. 其中 $\kappa^2 = \frac{4\pi e^2}{k_BT}\sum_i n_{i0}z_i^2$. （利用 $\sum_i (z_ie)n_{i0} = 0$）

$\phi(r) = z_ie\left(\frac{e^{-\kappa r}}{r}\right) \simeq \frac{z_ie}{r} - ez_i\kappa + \cdots$ $\Rightarrow \phi_i = -ez_i\kappa$

备注：上面是为了求 ϕ_i，即其余粒子对某特定离子电势贡献。远处离子由于电中性条件对 ϕ_i 无贡献。只有在 r 很近 ($r \ll n^{-1/3}$) 附近离子有贡献，此时该特定离子对周围离子数密度有绝对影响，且边界 $\phi(r\to\infty)=0$. 可以用涨落理解.

$$\Rightarrow U_{int} = -\sqrt{\frac{\pi}{Vk_BT}}\left(\sum_i N_iz_i^2e^2\right)^{3/2} \propto V^{-1/2}\beta^{1/2}. \quad U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta} \Rightarrow \ln Z \propto \beta^{3/2}.$$

$$F = -k_BT\ln Z. \Rightarrow F\propto\beta^{1/2} \quad F = F_0 - \frac{2e^3}{3}\sqrt{\frac{\pi}{Vk_BT}}\left(\sum_i N_iz_i^2\right)^{3/2}$$

$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{Nk_BT}{V} - \frac{e^3}{3V^{3/2}}\sqrt{\frac{\pi}{k_BT}}\left(\sum_i N_iz_i^2\right)^{3/2}$ 与集团展开第二项 $\propto \frac{1}{V^2}$ 不同，长程力使得第二项 $\propto \frac{1}{V^{3/2}}$

$G = \sum_i N_i(g_i + k_BT\ln x_i) - \frac{Vk_BT}{12\pi}\kappa^3$ $\kappa^2 = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon k_BT}\left(\sum_i n_{i0}z_i^2\right)$. 常用于强电解质溶液，$\varepsilon$ 为相对介电常数.

$\mu_i = g_i + k_BT(\ln x_i + \ln\underbrace{\gamma_i}_{活度系数})$ 对 $M_{\nu_+}^{+}M_{\nu_-}^{-}$ 电中性 $(\nu_+z_+ + \nu_-z_- = 0)$ 溶液

$$\ln\gamma_\pm = -\frac{e^3(\nu_+z_+^2+\nu_-z_-^2)}{8\pi\varepsilon k_BT} = -\frac{F^2(\nu_+z_+^2+\nu_-z_-^2)}{8\pi\varepsilon N_ART}$$ 其中 $F = N_Ae$ 称为法拉第电解常数

二级相变及其平均场理论

自旋模型的微观机制与处理方法

原子的自旋量 $H = H[\{S_i\}]$ S_i 是在格点 i 处的自旋变量

考虑两个H原子 $\Psi(\xi_1,\xi_2) = \phi_0(\vec{r}_1-\vec{R}_1)\phi_0(\vec{r}_2-\vec{R}_2) \otimes \chi_{s_1}\chi_{s_2}$

自旋部分分为 三重态 $\chi^{(s)}_{m_s} = \begin{cases} |\uparrow\uparrow\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle] \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{cases}$ $S=1$. 单态 $\chi^{(A)} = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle]$ $S=0$

空间部分：对称部分 $\Psi^{(S)}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$ 反对称 $\Psi^{(A)}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$.

H原子费米子 $\to$ Ψ 有2种 $\Psi^{(A)}\chi^{(S)}$ 与 $\Psi^{(S)}\chi^{(A)}$ $H = \begin{cases} K-J & 三重态 \\ K+J & 单态 \end{cases}$

$J(a)$：交换相互作用能 一般随 a 指数衰减 $|J| \ll K$ 两个H原子情形 $J<0$ $H_{ex} = -J\vec{S}_1\cdot\vec{S}_2$.

~~(设 $J>0$)~~

Ising模型

简单正晶格 格点 i： 在每个格点定义一个自旋变量 $\sigma_i = \pm 1$. $H = -J\sum_{\langle ij\rangle}\sigma_i\sigma_j$. $\langle ij\rangle$：晶格上的近邻对.

顺磁－铁磁相变 ~~若~~ $\langle \mu_i\rangle \propto \langle\sigma_i\rangle$ 若 $\langle\sigma_i\rangle \neq 0 \Rightarrow$ 有自发磁化，铁磁相

加外磁场 $H = -J\sum_{\langle ij\rangle}\sigma_i\sigma_j - \mathcal{H}\sum_i\sigma_i$.

求解 $Z = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta H[\{\sigma_i\}]} = \sum_{\sigma_1=\pm1}\cdots\sum_{\sigma_N=\pm1} e^{-\beta H[\{\sigma_i\}]}$ ~~而 $\langle\sigma_i\rangle = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial \mathcal{H}}$~~

推广至二维： $\vec{S}_i = (S_i^x, S_i^y)$ $(S_i^x)^2 + (S_i^y)^2 = 1$. $H = -J\sum_{\langle ij\rangle}\vec{S}_i\cdot\vec{S}_j$ $\vec{S}_i\cdot\vec{S}_j = S_i^xS_j^x + S_i^yS_j^y$.

H具有 $O(2)$ 的~~旋转~~转动不变性 称为XY模型

三维情况 $\vec{S}_i = (S_i^x, S_i^y, S_i^z)$ $|\vec{S}_i|^2 = 1$. H具有 $O(3)$ 的转动不变性 称为海森堡模型

n维：$O(n)$-sigma 模型

很难求解，近似方法： 平均场近似（$d\to\infty$ 时严格正确） 高温展开（临界区域发散）

重整化群（在临界区域工作较好，但必须深入临界区域，往往需结合其他近似方法.）

蒙特卡罗方法（普适性强，用计算机）

伊辛模型的平均场近似 对某个固定格点 i 上的 σ_i 贡献H： $-\sigma_i(\mathcal{H} + J\sum_{j\langle ij\rangle}\sigma_j)$.

平均场近似：用 $J\sum_{j\langle ij\rangle}\sigma_j$ 的系综期望值代替它本身，消去涨落. 定义 $\mathcal{H}_{eff} = \langle J\sum_{j\langle ij\rangle}\sigma_j\rangle = qJ\langle\sigma_i\rangle$.

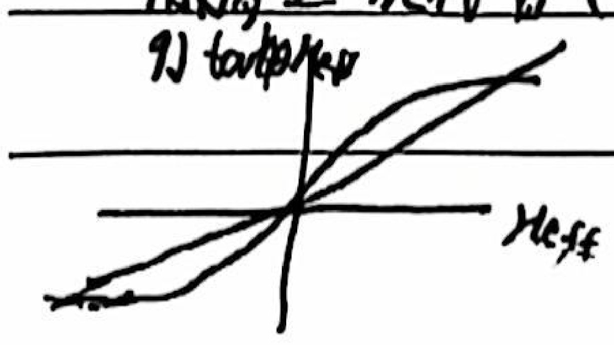
$\Rightarrow H^{(MF)}[\{\sigma_i\}] = -\sum_i\sigma_i(\mathcal{H} + \mathcal{H}_{eff})$. $\mathcal{H}_{eff} = \langle J\sum_{j\langle ij\rangle}\sigma_j\rangle$ 自洽方程. 其中 q 是晶格配位数

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{\beta(\mathcal{H}+\mathcal{H}_{eff})\sum_i\sigma_i} = \sum_{\{\sigma_i\}}\prod_i e^{\beta(\mathcal{H}+\mathcal{H}_{eff})\sigma_i} = \prod_i\sum_{\sigma_i} e^{\beta(\mathcal{H}+\mathcal{H}_{eff})\sigma_i}$$

$$= \prod_i\left[e^{\beta(\mathcal{H}+\mathcal{H}_{eff})} + e^{-\beta(\mathcal{H}+\mathcal{H}_{eff})}\right] = \left[2\operatorname{ch}\beta(\mathcal{H}+\mathcal{H}_{eff})\right]^N.$$

$$\mathcal{H}_{eff} = qJ\langle\sigma_i\rangle = \frac{qJ}{N}\frac{1}{\beta}\frac{\partial\ln Z}{\partial\mathcal{H}} = qJ\tanh[\beta(\mathcal{H}+\mathcal{H}_{eff})]$$ 自洽方程

用序参量 m 代替 $\langle\sigma_i\rangle$. 临界温度 $(\mathcal{H}=0)$, $\mathcal{H}_{eff} = qJ\tanh\beta\mathcal{H}_{eff}$. 当 $\beta\mathcal{H}_{eff} \ll 1$ 时，右边 $\sim \frac{qJ}{k_BT}\mathcal{H}_{eff}$.



当 $\frac{qJ}{k_BT} > 1$ 时，自洽方程有非平凡解 $\Rightarrow$ 有自发磁化，有铁磁相.

临界温度 $T_c = \frac{qJ}{k_B} > 0$.

序参量 $m=\frac{M_{eff}}{qJ}$ 在 $T\sim T_c$ 时 得 $m=\langle\sigma_i\rangle \simeq \sqrt{3}\left(1-\frac{T}{T_c}\right)^{1/2}$ $T\lesssim T_c$. 即 $m\sim\begin{cases}0 & T>T_c\\ (T_c-T)^{1/2} & T\lesssim T_c\end{cases}$.

即序参量临界指数 $\beta=\frac{1}{2}$.

$\chi_T=\left(\frac{\partial m}{\partial H}\right)_T\Big|_{H\to 0}$ $\chi_T\propto\frac{1}{|T-T_c|}$ $\gamma=1$.

$T=T_c$ 时, $H\sim m^\delta$ $\to\delta=3$. C_H 不发散 $\to\alpha=0$ 与热力学 laudau 理论一致.

布拉格-威廉斯近似. 假设各个格点上 $\{\sigma_i\}$ 统计独立 即 $\langle\sigma_i\sigma_j\rangle\sim\langle\sigma_i\rangle\langle\sigma_j\rangle$. $\forall i,j$.

$\langle\sigma_i\rangle=m$ 与 i 无关, ~~顺磁相~~ $\sigma_i=\begin{cases}+1 & P_+\\ -1 & P_-\end{cases}$ $\langle\sigma_i\rangle=m=P_+-P_-$

$U=\langle H\rangle=-J\sum_{\langle ij\rangle}\langle\sigma_i\sigma_j\rangle-\sum_i H\langle\sigma_i\rangle\simeq -J\sum_{\langle ij\rangle}\langle\sigma_i\rangle\langle\sigma_j\rangle-\sum_i H\langle\sigma_i\rangle=-\frac{qJN}{2}m^2-NHm.$

$S=k_B\ln\Omega=k_B\ln\frac{N!}{N_+!N_-!}\simeq k_BN[-P_+\ln P_+-P_-\ln P_-]=-Nk_B\left[\frac{1+m}{2}\ln\frac{1+m}{2}+\frac{1-m}{2}\ln\frac{1-m}{2}\right]$

$F=U-TS=Nf.$ $f=-\frac{qJ}{2}m^2-mH+k_BT\left[\left(\frac{1+m}{2}\right)\ln\frac{1+m}{2}+\left(\frac{1-m}{2}\right)\ln\frac{1-m}{2}\right]$

真实状态 $\frac{\partial f}{\partial m}=0\Rightarrow -qJm-H+\frac{k_BT}{2}\ln\frac{1+m}{1-m}=0.$ 即 $m=\tanh[\beta(qJm+H)]$. 与前面平均场近似结果相同.

在临界区域 $f(m)=f_0-mH+\frac{m^2}{2}(k_BT-qJ)+\frac{k_BT}{12}m^4+\cdots$ 与热力学朗道理论一致.

临界点附近的涨落与关联

$F[m(\vec r)]=\int d^3r\, f(\vec r)=\int d^3r\left[f_0(T)+\frac{a(T)}{2}m^2(\vec r)+\frac{d(T)}{2}(\nabla m(\vec r))^2+\frac{b(T)}{4}m^4(\vec r)\right]$ 金兹堡-朗道模型

求 $F[m(\vec r)]$ 的极小值 均匀系统: $\langle m(\vec r)\rangle=\bar m$ 与坐标无关. $\bar m^2=\begin{cases}-a(T)/b(T) & T<T_c\\ 0 & T>T_c\end{cases}$.

$m(\vec r)$ 可写成: $m(\vec r)=\bar m+\delta m(\vec r)$. (考虑涨落)

关联函数 $C(\vec r_1,\vec r_2)=\langle(m(\vec r_1)-\langle m(\vec r_1)\rangle)(m(\vec r_2)-\langle m(\vec r_2)\rangle)\rangle$. 无关联时 $C(\vec r_1,\vec r_2)=0$.

对平移不变体系 $C(\vec r_1,\vec r_2)=C(\vec r_1-\vec r_2)$. 傅立叶展开 $\delta m(\vec r)=m(\vec r)-\bar m=\frac{1}{V}\sum_{\vec k}\tilde m_{\vec k}e^{i\vec k\cdot\vec r}$

其中, 对长度为 L 的 ~~周期~~ 立方体, $\vec k=\left(\frac{2\pi}{L}\right)\vec n$. $\vec n\in\mathbb{Z}^3$ 对宏观体积可认为 $\vec k$ 准连续.

逆变换: $\int d^3r\,\delta m(\vec r)e^{-i\vec p\cdot\vec r}=\sum_{\vec k}\tilde m_{\vec k}\int_V e^{i(\vec k-\vec p)\cdot\vec r}\frac{d^3r}{V}=\tilde m_{\vec p}$.

$C(\vec r_1,\vec r_2)=\frac{1}{V^2}\sum_{\vec k_1,\vec k_2}\langle\tilde m_{\vec k_1}\tilde m_{\vec k_2}\rangle e^{i\vec k_1\cdot\vec r_1+i\vec k_2\cdot\vec r_2}$ 令 $\vec r_1-\vec r_2=\vec r$.

考虑到 $C(\vec r_1,\vec r_2)$ 只依赖于 $\vec r$, 与 $\vec r_2$ 无关(假设消去 $\vec r_1$) 对 $\int\frac{d^3r_2}{V}$ 积分

$C(\vec r)=\frac{1}{V}\int d^3r_2\,C(\vec r)=\frac{1}{V^2}\sum_{\vec k_1\vec k_2}\langle\tilde m_{\vec k_1}\tilde m_{\vec k_2}\rangle e^{i\vec k_1\cdot\vec r}\delta_{\vec k_1+\vec k_2,0}=\frac{1}{V^2}\sum_{\vec k}\langle\tilde m_{\vec k}\tilde m_{-\vec k}\rangle e^{i\vec k\cdot\vec r}$

考虑到 $\tilde m_{-\vec k}=\tilde m_{\vec k}^*$ 故 $C(\vec r)=\frac{1}{V^2}\sum_{\vec k}\langle|\tilde m_{\vec k}|^2\rangle e^{i\vec k\cdot\vec r}$.

$\delta f(\vec r)=\frac{a(t)}{2}[\delta m(\vec r)]^2+\frac{d(t)}{2}(\nabla\delta m(\vec r))^2+\frac{b}{4}[\bar m+\delta m(\vec r)]^4$

在顺磁相下, $m(\vec r)=\delta m(\vec r)$. $\delta F=\frac{1}{2V}\sum_{\vec k}[a(t)+d(t)k^2]|\tilde m_{\vec k}|^2$.

$=\int d^3r\,\delta f(\vec r)$

几率 $W \propto \exp\left(-\frac{\Delta F}{k_BT}\right) = \prod_{\vec k} \exp\left[-\frac{(a(t)+d(t)\vec k^2)|\tilde m_{\vec k}|^2}{2Vk_BT}\right]$ $\Rightarrow \langle|\tilde m_{\vec k}|^2\rangle = \frac{Vk_BT}{a(t)+d(t)\vec k^2}$.

因此 $C(\vec r) = \frac{k_BT}{4\pi d(t)} \frac{1}{V}\sum_{\vec k}\left(\frac{4\pi}{a/d+\vec k^2}\right) e^{i\vec k\cdot\vec r}$. $\frac{1}{V}\sum_{\vec k} \xrightarrow{\text{近连续}} \int\frac{d^3k}{(2\pi)^3}$.

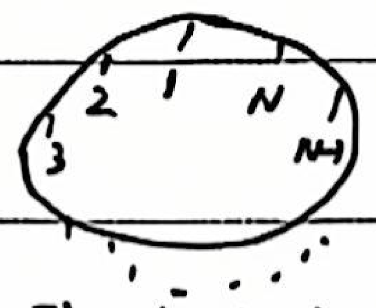
取连续下得到 $C(\vec r) = \frac{k_BT}{4\pi d(t)}\frac{e^{-r/\xi}}{r}$ $\xi = \sqrt{\frac{d(t)}{a(t)}} \propto |T-T_c|^{-1/2}$. 即 $\nu = 1/2$.

$T=T_c$, $\xi\to\infty$. $C(\vec r)\sim r^{-D+2-\eta}$ 对D维空间自旋模型，$C(\vec r)$在相变点处 $C(r)\sim r^{-D+2-\eta}$

平均场近似给出 $\eta=0$.

一维伊辛模型的严格解 ~~高温展开、对偶性~~

一维严格解. 周期边界条件 $\sigma_{N+1}=\sigma_1$. $H=-J\sum_{i=1}^N\sigma_i\sigma_{i+1} - \frac{H}{2}\sum_{i=1}^N(\sigma_i+\sigma_{i+1})$.



$$Z=\sum_{\{\sigma_i\}}\prod_{i=1}^N \exp\left[\beta\left(J\sigma_i\sigma_{i+1}+\frac{H}{2}(\sigma_i+\sigma_{i+1})\right)\right].\quad \sum_{\{\sigma_i\}}=\sum_{\sigma_1=\pm1}\sum_{\sigma_2=\pm1}\cdots\sum_{\sigma_N=\pm1}.$$

引入转移矩阵 $\mathbb{T} = \begin{pmatrix}T_{1,1}&T_{1,-1}\\T_{-1,1}&T_{-1,-1}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}e^{\beta(J+H)}&e^{-\beta J}\\e^{-\beta J}&e^{\beta(J-H)}\end{pmatrix}$ $Z=\sum_{\{\sigma_i\}}T_{\sigma_1\sigma_2}T_{\sigma_2\sigma_3}\cdots T_{\sigma_N\sigma_1}$

$= Tr(T^N) = \lambda_1^N+\lambda_2^N\simeq\lambda_1^N$.

$|T-\lambda I| = [\lambda-e^{\beta(J+H)}][\lambda-e^{\beta(J-H)}]-e^{-2\beta J}=0$.

$\Rightarrow \lambda_{1,2}=e^{\beta J}\cosh(\beta H)\pm\sqrt{e^{2\beta J}\sinh^2(\beta H)+e^{-2\beta J}}$

$F=-k_BT\ln Z\simeq -Nk_BT\ln\lambda_1 = -Nk_BT\ln\left[e^{\beta J}\cosh(\beta H)+\sqrt{e^{2\beta J}\sinh^2(\beta H)+e^{-2\beta J}}\right]$

$m=-\frac{1}{N}\frac{\partial F}{\partial H}=\frac{\sinh(\beta H)}{\sqrt{\sinh^2(\beta H)+e^{-4\beta J}}}$ $H=0$时 $m=0$ $\Rightarrow$ 没有自发磁化.

在 $H\to0$ 时 $m\sim\chi H$ $\chi\sim\frac{1}{k_BT}$ 顺磁磁化率

推广: 令 $H=0$, $H\to H=-\sum_{i=1}^N J_i\sigma_i\sigma_{i+1}$ $(\sigma_{N+1}=\sigma_1)$. $Z_N=\sum_{\{\sigma_i\}}\prod_{i=1}^N e^{\beta J_i\sigma_i\sigma_{i+1}}$ 记 $T^{(i)}\triangleq\begin{pmatrix}e^{\beta J_i}&e^{-\beta J_i}\\e^{-\beta J_i}&e^{\beta J_i}\end{pmatrix}$

$Z_N=Tr(T^{(1)}\cdots T^{(N)})$ $T^{(i)}=e^{\beta J_i}\mathbb{1}+e^{-\beta J_i}\tau_1$ $\tau_1=\begin{pmatrix}0&1\\1&0\end{pmatrix}$

定义 $P_\pm\triangleq\frac{1\pm\tau_1}{2}$ 投影算子 $(P_+^2=P_+\quad P_-^2=P_-\quad P_+P_-=0)$

$T^{(i)}=2[\cosh(\beta J_i)P_+ + \sinh(\beta J_i)P_-]$

$Z_N=2^{N-1}\left[\prod_{i=1}^N\cosh\beta J_i+\prod_{i=1}^N\sinh\beta J_i\right]$

关联函数 $C(i,j)\triangleq$ ~~$\langle\sigma_i,\sigma_j\rangle$~~ $\langle\sigma_i\sigma_j\rangle=\langle(\sigma_i\sigma_{i+1})\cdots(\sigma_{j-1}\sigma_j)\rangle$. $C(j)\triangleq\langle\sigma_1\sigma_j\rangle$.

$$\langle\sigma_1\sigma_j\rangle=\frac{1}{\beta^{j-1}Z_n}\frac{\partial^{j-1}Z_n(J_1,\cdots,J_n)}{\partial J_1\partial J_2\cdots\partial J_{j-1}}\Bigg|_{J_1=J_2=\cdots=J_n=J} = \frac{\tanh^{j-1}(\beta J)+\tanh^{N-j+1}(\beta J)}{1+\tanh^N(\beta J)}\propto e^{-j/\xi}.$$

$\xi=-\frac{1}{\ln\tanh\beta J}\simeq\frac{1}{2}e^{2\beta J}$ 不会发散 ~~$\nu=0$~~ $T_c=0$.

二维伊辛模型的高温展开与对偶性

正方晶格上无外场的Ising模型 $H=-J\sum_{\langle ij\rangle}\sigma_i\sigma_j$. $\sigma_i=\pm1$. $Z=\sum_{\{\sigma_i\}}\prod_{\langle ij\rangle}e^{\beta J\sigma_i\sigma_j}$. $q=4$.

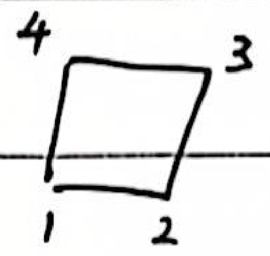
格点数目 $N\to\infty$. 周期性边界条件（二维环面）

$$e^{\beta J\sigma_i\sigma_j}=1+\beta J\sigma_i\sigma_j+\frac{1}{2!}(\beta J)^2(\sigma_i\sigma_j)^2+\frac{1}{3!}(\beta J)^3(\sigma_i\sigma_j)^3+\cdots$$
$$=\left[1+\frac{1}{2!}(\beta J)^2+\frac{1}{4!}(\beta J)^4+\cdots\right]+\left[\beta J+\frac{1}{3!}(\beta J)^3+\cdots\right]\sigma_i\sigma_j$$
$$=\cosh\beta J+\sigma_i\sigma_j\sinh\beta J.$$

~~$\prod_{\langle ij\rangle}e^{\beta J\sigma_i\sigma_j}=\cosh\beta J$~~ $Z=[\cosh\beta J]^{2N}\sum_{\{\sigma_i\}}\prod_{\langle ij\rangle}[1+\sigma_i\sigma_j\tanh\beta J]$.

高温 $\beta J\ll1$, $\tanh\beta J\simeq\beta J\ll1$.

类似集团展开方法，但低阶项为0. 最低阶非零项：

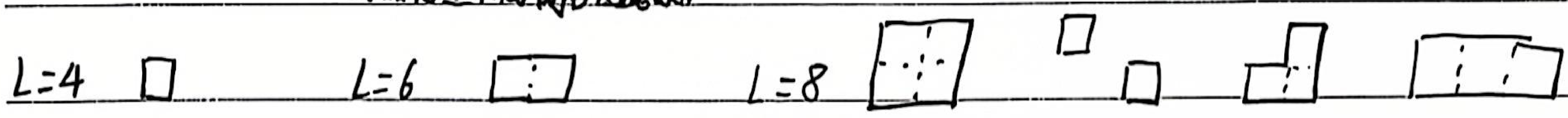


$(\sigma_1\sigma_2)(\sigma_3\sigma_4)(\sigma_2\sigma_3)(\sigma_4\sigma_1)[\tanh\beta J]^4$.

一共有N个这样的小方框，

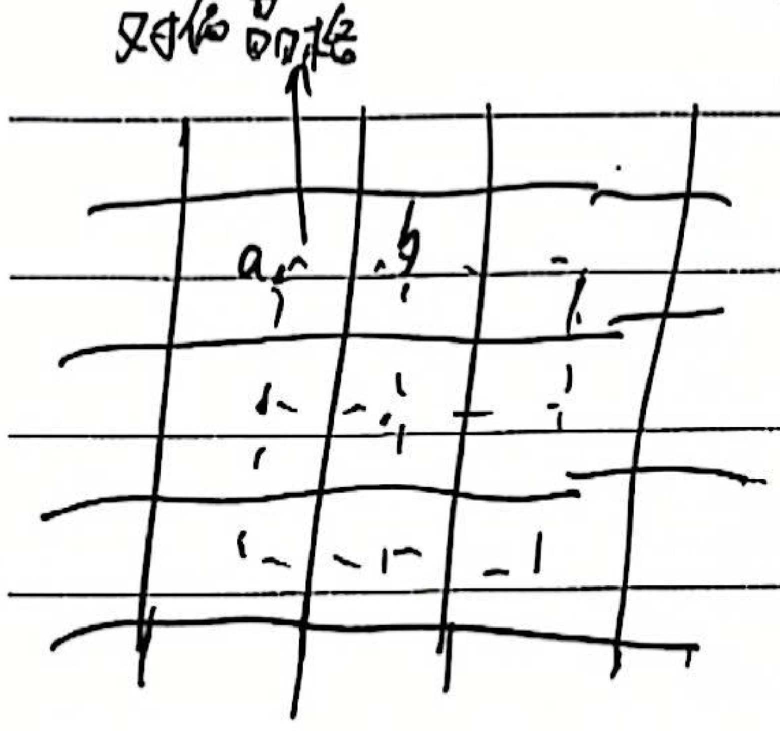
$$Z=[\cosh\beta J]^{2N}\sum_{\Gamma}[\tanh\beta J]^{L(\Gamma)}$$ $L(\Gamma)$是闭合回路Γ的长度.

对晶格上不同闭合回路求和



定义一组$\{n_l\}$. l: link. $n_l=\begin{cases}1 & 若l属于某个闭合回路\\ 0 & 其他情形\end{cases}$ $\partial\{n_l\}=0$ 表示构成闭合回路.

$$Z=[\cosh\beta J]^{2N}\sum_{\substack{\{n_l\}\\ \partial\{n_l\}=0}}[\tanh\beta J]^{\sum_l n_l}.\qquad \Gamma=\sum_l n_l=\sum_{\langle a,b\rangle}\frac{1-\tau_a\tau_b}{2}$$



在对偶晶格上定义一组伊辛变量：若a,b相应之$n_l=0$，取$\tau_a\tau_b=-1$

若$n_l=1$，则$\tau_a\tau_b=1$. 优点：$\{n_l\}$自动构成闭合回路.

于是 $Z\propto\sum_{\{\tau_a\}}e^{(\tilde\beta J\sum_{\langle a,b\rangle}\tau_a\tau_b)}$. 其中$\tilde\beta$：对偶温度. $e^{-2\tilde\beta J}\triangleq\tanh\beta J$.

~~等价于~~ 即 $\sinh(2\beta J)\,\sinh(2\tilde\beta J)=1$.

? $Z(\beta)=[\sinh2\beta J]^N Z(\tilde\beta)$. $\frac{F(\beta)}{N}+\frac{1}{\beta}\ln\sinh(2\beta J)=\frac{F(\tilde\beta)}{N}$.

二维相变 相变点 $\frac{F(\beta)}{N}$ $(N\to\infty)$ 出现奇异性，则 $\frac{F(\tilde\beta)}{N}$ 也有奇异性，故 $\beta=\tilde\beta=\beta_c$.

$\Rightarrow$ 相变温度 $\sinh(2\beta_cJ)=1$. $\beta_cJ=\frac{1}{2}\ln(1+\sqrt2)=0.44069$ (严格解).

平均场 $\beta_cJ=\frac{1}{q}=0.25$ 这种模型称为自对偶模型.

伊辛模型 俱有对称性 $Z_2=\{\mathbb{1},-\mathbb{1}\}$ 即 $\sigma_i\to-\sigma_i$，H 不变。

有限大体系不出现相变。 $\langle\sigma_0\rangle=\frac{1}{Z_N}\sum_{\{\sigma_i\}}\sigma_0 e^{\beta J\sum\sigma_i\sigma_j}$ 做变换 $\sigma_i\to-\sigma_i$。

$\langle\sigma_0\rangle=-\langle\sigma_0\rangle\Rightarrow\langle\sigma_0\rangle=0$ 没有铁磁相。 即相变是热力学极限下的现象

铁磁相 $Z_2\to$ ~~平庸~~ $\{\mathbb{1}\}$

具有连续对称性破缺的相变。 以经典海森堡模型为例。 $H=-J\sum_{\langle ij\rangle}\vec{S}_i\cdot\vec{S}_j-\sum_i\vec{S}_i\cdot\vec{H}$。设 $\vec{H}$ 沿 z 方向。

$\vec{S}_i$ 在单位球面上 平均场近似 定义 $H_{eff}=qJ\langle S_{iz}\rangle$。 $H^{(MF)}=-\sum_i S_{iz}(H_{eff}+H)$。

$m_z=\langle S_{iz}\rangle=\coth\beta(H_{eff}+H)-\frac{1}{\beta(H_{eff}+H)}$。 自洽方程 $H_{eff}=qJ\left[\coth\beta(H_{eff}+H)-\frac{1}{\beta(H_{eff}+H)}\right]$

~~$\beta(H_{eff}+H)\ll1$ 时~~ $T_c=\frac{qJ}{3k_B}$

无外场的海森堡模型 具有 $O(3)$ 对称性 $\vec{S}_i\to R\cdot\vec{S}_i$。

铁磁相下，仍有 $O(2)$ 对称性。 对称性破缺。

$F[\vec{m}(\vec{r})]=\int d^dr\left[\frac{a}{2}m^\alpha(\vec{r})m^\alpha(\vec{r})+\frac{d}{2}(\nabla_i m^\alpha(\vec{r}))\cdot(\nabla_i m^\alpha(\vec{r}))+\frac{b}{4}(m^\alpha(\vec{r})m^\alpha(\vec{r}))^2\right]$ 且 $\alpha=1,2,3$。

注意形式具有 $O(3)$ 对称性。 对称性破缺后的戈德斯通模式。

$\bar{\vec{m}}=\bar{m}\vec{n}$。 均匀磁化 $\bar{\vec{m}}=\langle\vec{m}(\vec{r})\rangle$ 不依赖于 $\vec{r}$。 $\vec{n}$ 为三维的单位矢量。

$$\bar{m}^2=\begin{cases}-a(T)/b(T) & T<T_c \quad 破缺相\ O(2)\\ 0 & T>T_c \quad 对称相\ O(3)\end{cases}$$

取 $\vec{m}(\vec{r})=\bar{\vec{m}}+\vec{\phi}(\vec{r})=\bar{m}\vec{n}+\vec{\phi}(\vec{r})$ 展开

$F^{(2)}[\vec{\phi}(\vec{r})]=\int d^dr\left\{\frac{a}{2}\vec{\phi}(\vec{r})^2+\frac{b}{4}\bar{m}^2\left[2\vec{\phi}^2+4(\vec{n}\cdot\vec{\phi})^2\right]+\frac{d}{2}(\nabla\vec{\phi})^2\right\}$。

$\vec{\phi}$ 分为 $\parallel\vec{n}$ 分量（纵向） $\perp\vec{n}$ 分量（切向）。 $\vec{\phi}=\sigma(\vec{r})\vec{n}+\vec{\phi}_T(\vec{r})$ 得

$F^{(2)}[\sigma(\vec{r}),\vec{\phi}_T(\vec{r})]=\int d^dr\left[\frac{d}{2}\nabla\phi_T^\alpha\cdot\nabla\phi_T^\alpha+\frac{d}{2}(\nabla\sigma)^2+|a|\sigma^2\right]$

$\vec{\phi}_T$ 与 σ 彼此独立，可分开计算。 质量项不为0的 σ 涨落 ~~分为2种形式 (i) σ 的涨落~~

希格斯模式。

$\langle\sigma(\vec{r})\sigma(0)\rangle=\frac{k_BT}{4\pi d(T)}\frac{e^{-r/\xi}}{r}$ $\xi=\sqrt{\frac{d(T)}{2|a(T)|}}\propto|T-T_c|^{-1/2}$ 质量为 M 的涨落 $M=\frac{1}{\xi}$

ϕ_T^α 涨落 $M_T=0$。

$C_T(\vec{r})=\langle\phi_T^\alpha(\vec{r})\phi_T^\beta(0)\rangle=P^{\alpha\beta}\frac{k_BT}{4\pi d(T)}\left(\frac{1}{r}\right)$ 其中 $P^{\alpha\beta}=\delta^{\alpha\beta}-n^\alpha n^\beta$。

为横向投影算符 $P^{\alpha\beta}\phi^\beta=\phi_T^\alpha$。 长程涨落，戈德斯通模式

戈德斯通定理：从高对称相性破缺到低对称性时，破缺的群的生成元数目对应 ~~几个~~ 戈德斯通模式涨落的数目。（$O(3)$ 3个生成元，$O(2)$ 1个，故2个戈德斯通涨落）