

高等统计物理讲义

V. 1.3

马红孺

云南大学物理天文学院

这本讲义目前还只能是资料的堆积. 1988 年起, 我在上海交通大学断断续续为研究生上过几次《高等统计物理》课程, 讲课内容主要参考北京大学物理系编《量子统计物理学》, 那几届研究生都非常优秀. 在讲课过程中, 有一份手写的讲课笔记, 这份笔记后来由孙雯帮忙输入为 Word 文件. 最近两年, 因在云南大学上同一名称的课程, 就把这个讲义的 Word 文件找了出来, 并转为 LaTeX(因原来的文档中公式是用 MathType 输入的, 转为 LaTeX 时没有特别麻烦), 加入了一些解释文字, 调整删除了若干内容(主要是关于非理想气体集团展开和高温展开的内容), 增加了复习热力学和独立粒子统计的第一章和关于数值计算以及热力学涨落的两章. 因学时所限及教学进度较慢, 只能讲解讲义的一部分内容. 讲解的内容, 在讲解中做了较多修正; 没讲的部分, 大致还是保持原始状况. 有些内容, 可能只有几句, 或一个题目, 这些都是当年讲课时大概只简单提了一下的内容, 或因手写讲义遗失.

目前, 讲义就以这个样子推出, 以后如有时间和精力, 或许会把它修订完整.

在上海交通大学上课时, 没有安排习题, 要求把课堂上跳过的推导补足即可. 那几届学生的考试状况都非常好, 这说明对于研究生的理论课程, 只要把讲授的内容仔细过一遍, 就能较好掌握, 而无需练习和刷题. 但现在的状况似乎有所不同, 适当的练习还是很有必要. 在云南大学上课期间, 讲过的章节都安排了少量习题, 其中部分习题实际上就是讲义中的内容, 只是以此方式请同学们能仔细地重复一下讲义的推导.

讲义参考了诸多书籍和他人的讲义, 大多没有能够即时引用, 而放了若干年之后, 很难再判别出原始出处, 在此谨向原始资料的作者们表示深切的歉意和衷心的感谢.

讲义中一定包含很多错误, 若能指出, 将非常感谢!

2024 年 6 月 25 日于云南大学

原打算把这个所谓的讲义变成讲义, 放了几个月, 似乎没有了再去动它的动力. 与其留在已经使用了 12 年的计算机里等待随时消失, 不如将其发出来, 让或许想看的人看到, 或者能存活更长一点时间. 与半年前发给修课同学的相比, 略有调整和改动.

2025 年 1 月 2 日于青浦家中

目录

第一章 热力学和统计物理复习	1
1.1 微观状态的经典描述和宏观状态	2
1.1.1 微观状态	2
1.1.2 宏观状态	4
1.2 微观状态的量子力学描述	5
1.3 温度与物态方程	10
1.4 准静态过程和功	12
1.5 热力学第一定律	14
1.6 理想气体及其卡诺循环	15
1.7 热力学第二定律	17
1.7.1 热力学第二定律	17
1.7.2 卡诺定理和绝对热力学温标	19
1.7.3 克劳修斯不等式和熵	20
1.7.4 熵增加原理	23
1.8 麦克斯韦关系和勒让德变换	24
1.9 热力学函数和特性函数	27
1.10 吉布斯-杜海姆关系	30
1.11 简单应用举例	32
1.11.1 理想气体的绝热过程方程	33
1.11.2 焦耳-汤姆逊效应	34
1.11.3 磁性介质的热力学理论	36
1.12 不可逆过程的简短讨论	37
1.13 玻尔兹曼 (Boltzmann) 分布	40
1.14 理想气体	44
1.15 费米分布和波色分布	48
1.16 玻尔兹曼分布的应用	52

1.17 附录: 斯特林公式	58
1.18 习题	65
第二章 系综理论及其初步应用: 经典统计	71
2.1 统计系综	71
2.2 微正则系综, 统计物理的基本假定	75
2.3 准静态绝热过程	83
2.4 统计物理的熵与热力学的关系	86
2.5 正则系综, 巨正则系综和等压系综	89
2.6 另一种观点	100
2.7 位力定理和能量均分定理	106
2.8 理想气体的热力学性质	108
2.9 玻尔兹曼分布和麦克斯韦分布	110
2.10 非理想气体的初步处理	112
2.11 带电粒子的哈密顿量	115
2.12 朗之万磁性	116
2.13 热力学公式	117
2.14 习题	120
第三章 系综理论及其初步应用: 量子统计	125
3.1 密度算符, 纯系综与混合系综	125
3.2 量子统计的系综理论	131
3.3 热力学极限	144
3.4 量子统计的经典极限	145
3.5 具有内部自由度的气体	153
3.6 固体的热容量	162
3.7 费米分布和玻色分布	166
3.8 理想玻色气体	172
3.9 理想费米气体	179
3.10 电子气体的磁性	185
3.11 热力学第三定律	189
3.12 附录: 二次量子化	191
3.12.1 置换对称性	191
3.12.2 多粒子态	193
3.12.3 二次量子化	194

3.12.4	二次量子化中的动力学变量	198
3.12.5	例：电子气的二次量子化哈密顿量	201
3.13	习题	204
第四章	Ising 模型, 平均场理论	211
4.1	伊辛模型, 一维精确解	211
4.2	伊辛模型, 外斯平均场近似	214
4.3	伊辛模型, Bragg-Williams 近似	223
4.4	贝塔 (Bethe) 近似	227
4.4.1	自治方程, 序参量, 相关函数	227
4.4.2	热容量	232
4.4.3	磁化率	234
4.4.4	自由能	236
4.5	习题	240
第五章	相互作用经典系统	245
5.1	非理想气体	245
5.2	约化概率密度与径向分布函数	255
5.3	对分布函数, 结构函数与其他物理量的联系	261
5.4	平均力势	263
5.5	OZ 方程	265
5.6	硬球液体 PY 截断下 OZ 方程的精确解: Baxter 方法	266
5.7	密度泛函理论	270
5.8	非均匀液体	276
5.9	习题	277
第六章	数值方法	281
6.1	随机变量及其分布	281
6.2	赝随机数的产生	284
6.3	用 Monte Carlo 方法计算积分	287
6.4	扩散限制粘结的计算机模拟	291
6.5	高分子的模拟和无规行走	291
6.6	逾渗简介	294
6.7	逾渗的计算机模拟和分析	297
6.8	重要性抽样	299
6.9	蒙特卡洛模拟, Metropolis 算法	306

6.10	Ising 模型的 Monte Carlo 模拟	310
6.11	有限尺寸相关问题	315
6.12	临界慢化, Swendsen-王建生算法和 Wolff 算法	318
6.13	Lennard-Jones 模型的蒙特卡洛模拟	319
6.14	蒙特卡洛方法计算自由能	322
6.15	分子动力学方法	325
6.16	郎之万动力学模拟	328
6.17	长程力与 Ewald 求和	330
6.18	硬球系统的分子动力学	334
6.19	习题	335
第七章	相平衡与化学平衡	341
7.1	平衡判据	341
7.2	单元复相系的相平衡	343
7.2.1	单元复相系的相平衡条件	343
7.3	平衡的稳定性条件	345
7.4	相图和克拉珀龙方程	347
7.5	范氏气体及其气液两相的转变	350
7.6	曲面分界时的平衡条件和液滴的形成	355
7.7	多元均匀系的热力学基本方程	357
7.8	多元系的复相平衡及相律	359
7.9	化学反应	360
第八章	宏观涨落理论	363
8.1	高斯积分及相关数学补充	363
8.2	涨落的准热力学理论	367
8.3	光的散射	376
8.4	临界点附近的涨落和临界乳光	377
8.5	推广	380
8.6	自由链的涨落	387
8.7	习题	389
第九章	连续相变与临界现象	391
9.1	引言	391
9.2	杨李相变理论	392
9.3	自旋模型及其相变	398

9.4	二维 Ising 模型存在相变的证明	400
9.5	对偶变换与二维 Ising 模型的精确临界温度	403
9.6	配分函数的高温展开	407
9.7	范氏气体及其气液两相的转变和临界现象	413
9.8	二类相变的朗道唯象理论	415
9.9	相关涨落和关联长度	418
9.10	临界指数	425
9.11	标度假定和普适性	428
9.12	相变的模型序列, 重正化群的概念	436
9.13	高斯模型	440
9.14	Hubbard-Stratonovich 变换	443
9.15	参数空间重正化群的定义	447
9.16	坐标空间的重正化群 (PSRG)	453
	9.16.1 一维 Decimation 方法	453
	9.16.2 二维集团展开法	455
9.17	动量空间的重正化群 (MSRG), s^4 Model	463
9.18	二维 Ising Model 的严格解	474
9.19	习题	515
第十章	相互作用量子系统	521
10.1	量子非理想气体的第二维里系数	521
10.2	约化密度矩阵	528
10.3	相互作用量子系低激发态的一般特征, 元激发图象	531
10.4	^4He 的性质	533
10.5	朗道超流理论	535
10.6	简并近理想玻色系	537
10.7	朗道的正常 Fermi 液体理论	543
第十一章	布朗运动	549
11.1	布朗运动	549
11.2	郎之万方程及其求解	551
11.3	随机过程和谱方法	557
11.4	谱方法求解	558
11.5	福克-普朗克方程	560
11.6	线性响应理论, 时间相关函数和输运系数	560

11.7 输运系数及其计算	561
11.8 习题	561
第十二章 习题解答	563
12.1 第一章习题解答	563
12.2 第二章习题解答	582
12.3 第三章习题解答	606
12.4 第四章习题解答	627
12.5 第五章习题解答	636
12.6 第六章习题解答	644
12.7 第八章习题解答	656
12.8 第九章习题解答	656
12.9 第十一章习题解答	668

第一章 热力学和统计物理复习

在我们周围的一切宏观物质,都是由大量微观粒子构成的. 粒子数目的典型数量级为 10^{23} . 微观粒子的运动满足力学规律,原则上,用力学的方法(经典力学或量子力学),就可以完整描述这些粒子的运动. 为此,在经典情形,就要求解与系统的自由度同样数目的运动方程;在量子情形,需要求解多粒子薛定谔(Schödinger)方程. 实际上,求解自由度数如此巨大的力学问题,完全无法做到. 众所周知,求解多体系统的力学运动极端困难,例如由太阳,地球和月球构成的三体问题,就折磨了一百多年来的许多优秀的物理学家和数学家,而且直到现在,也还未求得三体问题的严格解(或许永远都找不到?). 对于一个由 10^{23} 个粒子构成的系统来说,其求解的困难程度就可想而知了. 另一方面,即使我们能够写出如此多自由度的问题的一般解(这对于某些特殊问题也许是可能的),我们也不可能把 10^{23} 个粒子的初始条件一一代入解中.

这样,人类似乎在大自然面前就束手无策了. 前述得到的结论是,当粒子数不段增加,从而力学系统的复杂性也随之增加时,完全不可能通过力学方法求解. 但事实并非如此,当粒子数足够多时,一种新的规律性—统计规律性便表现了出来.

对一个宏观物体来说,我们并不想知道每一个粒子的运动情况,而只是希望了解有限的热力学量. 从热力学知道,对于一块宏观物质(固体,液体,气体,辐射场,),只要知道了温度,体积,压强,比热等几个热力学量,物体的热力学性质就定下来了. 因此,我们无需去求解 10^{23} 个粒子的运动方程,而只需从微观理论出发,计算出所需的宏观热力学量即可.

统计物理的研究对象,是大数粒子所组成的宏观系统,其目的是以物质微观结构的动力学行为作依据,运用统计的方法,解释物体在宏观上,整体上表现出来的物理性质. 物质的微观粒子的动力学状态遵从量子力学规律,在此基础上建立的统计力学称为量子统计力学. 而建立在经典力学基础上的统计力学称为经典统计力学,它是量子统计力学的经典极限. 这里需强调指出,统计力学的一般规律并不依赖于出发点是经典力学或量子力学.

1.1 微观状态的经典描述和宏观状态

1.1.1 微观状态

为了从微观粒子的动力学研究物质的宏观性质,我们先以经典力学为依据,确切说明微观状态的概念.

在经典力学中,最基本的出发点是质点.我们考察 N 个单原子分子构成的系统,每个单原子分子可以看成是一个质点.在本书中,我们用粒子来指明一个有质量的经典粒子,而不用质点这个名词.

按照经典力学,每个粒子的状态由其位置矢量 \mathbf{r} 和动量 \mathbf{p} 来指定. N 个粒子有 N 个位置矢量和 N 个动量矢量.在此后的一般论述中,位置矢量和动量矢量均用其分量来表示,并把 N 个位置矢量的 $3N$ 个分量以 q_1, q_2, \dots, q_{3N} 表示,对应的动量记为 p_1, p_2, \dots, p_{3N} .在有约束的情况下,这些 q 和 p 可以看作是广义坐标和广义动量.这样, N 个粒子具有 $3N$ 个坐标 (q_1, q_2, \dots, q_{3N}) 和 $3N$ 个动量 (p_1, p_2, \dots, p_{3N}),这 $6N$ 个数的给定值确定了系统的一个状态^①.为了简化符号,在不引起混淆的情况下,我们将用 (q, p) 代表这 $6N$ 个数的集合.

接下来,引进相空间的概念,我们把由 (q, p) 张成的 $6N$ 维空间称为系统的相空间,系统的状态由相空间的点来表示.也就是说,系统的一个状态,是指给定了一组 $6N$ 个数 (q, p) ,这在相空间给定了一个点,所以,相空间的每一个点代表一个状态.对于一个给定的系统,粒子的坐标和动量都是时间 t 的函数,随着时间的推移,代表系统状态的相点 (q, p) 在相空间描出一条曲线,这条曲线被称为相轨道.

系统的所有物理量都可以通过系统的状态表示出来,例如,系统的能量可以写为

$$E = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + U(\{q_i\}), \quad (1.1.1)$$

其中 $U(\{q_i\})$ 是系统的势能.包括外势能和粒子之间的相互作用势能.对于一个孤立系统,系统的总能量是常数,所以相点均位于相空间中 $E = \text{常数}$ 的曲面上.

对于任意一个物理量 A ,它是系统的状态的函数,即 $A = A(q, p)$,如果系统受到外界的作用,则 A 应该还与外界作用有关,所以,一般情况下它也可以通过外界的作用而依赖于时间 t ,即 $A = A(q, p, t)$,当时间变化时, A 也随之演化, $A = A(q(t), p(t), t) = A(t)$.在时间段 \mathcal{T} 上, A 的平均值可以定义为

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\mathcal{T}} \int_0^{\mathcal{T}} A(t) dt. \quad (1.1.2)$$

宏观测量总是在一段时间内完成,如果测量的时间是 \mathcal{T} ,那么,由 (1.1.2) 定义的平均值就是宏观测量得到的值.

^① 为什么是位置和动量的给定值确定状态,在经典物理中很难说清楚,如果从量子力学退回来,似乎也很难说清楚,这也许是需要从量子力学说清楚的问题.

A 的时间演化由哈密顿方程来描写. 设系统的哈密顿量为 $H(q, p)$, 则坐标和动量的运动方程为

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad i = 1, 2, \dots, 3N. \quad (1.1.3)$$

物理量 $A(t)$ 的运动方程为

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} &= \frac{\partial A}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial A}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) \\ &= \frac{\partial A}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \\ &\equiv \frac{\partial A}{\partial t} + \{A, H\}. \end{aligned} \quad (1.1.4)$$

这里 $\{A, H\}$ 为 A 和 H 的泊松括号, 由上式的第二行的第二项定义. 当 A 为哈密顿量本身时, 有 $\{H, H\} = 0$, 若哈密顿量不显含时间, 则

$$\frac{dH}{dt} = 0, \quad (1.1.5)$$

在这种情况下, 哈密顿量不随时间变化, 系统的能量守恒.

由上述对于微观状态的定义, 一个系统在一个观察的时间段内的微观状态数目是无限大, 这是因为一段观察时间 Δt 对应于系统相轨道的一段, 而有限长曲线上的点有无限多个. 从经典角度分析, 相轨道上相距很近的点对应的状态也应该非常接近, 可以用一个状态来代表, 这样就可以把一段相轨道分为小的间隔, 每个间隔取一个状态做为代表, 从而获得有限个代表性的状态. 另一方面, 从量子力学的角度来看, 粒子的坐标和动量之间必须满足不确定关系^①

$$\Delta q_i \Delta p_i > \hbar. \quad (1.1.6)$$

因此代表一个状态的相点不能是一个几何点, 任何两个处于体积为 h^{3N} 内的相点, 在量子力学意义下无法区分. 所以, 一个微观状态应该是相空间中的一个体积元, 其“体积”为 h^{3N} 的量级. 在以后我们会看到, 基于量子力学的量子统计, 在取经典极限时, 恰好给出这个结果. 这样, 相空间中一个体积元

$$dqdp \equiv dq_1 dq_2 \cdots dq_{3N} dp_1 dp_2 \cdots dp_{3N}$$

中能够容纳的状态数为

$$d\Gamma = \frac{dqdp}{h^{3N}}. \quad (1.1.7)$$

^① 严格的不确定关系是 $\langle \Delta q_i \rangle \langle \Delta p_i \rangle \geq \frac{\hbar}{2}$, 这里 $\langle \Delta q_i \rangle$ 和 $\langle \Delta p_i \rangle$ 分别是 q_i 和 p_i 的期望值的方差. 这里讨论的是经典意义下的位置和动量, 其量子力学的对应应该是其期望值. 使用(1.1.6)的原因在于它恰好能给出量子统计极限下的结果.

这里需要特别提醒的是：相空间中的体积元 $dqdp$ 是比 h^{3N} 大很多的体积。这里 h^{3N} 对应的是微观的体积元，是一个极小的量，引入相空间的体积元 $dqdp$ 的目的是为了把对于微观状态的求和变为积分，这种变换的前提是微观状态的分立性可以忽略不计。

1.1.2 宏观状态

至此，我们在经典力学的层面分析了微观状态，现在考虑宏观状态，对于一个几乎平衡的宏观系统，如果不关心其微观状态，则指定这一系统一般只需要很少几个宏观量，例如，对于前一小节的 N 个粒子的系统，可以通过它的体积 V ，压强 P 来指定这个系统的状态，而压强和体积之间通常满足一个关系，称为物态方程。这里需要认真分析一下平衡的概念，粗略地说，平衡态是指在恒定的外界约束下，系统各部分的宏观性质在长时间内不发生变化且系统中没有宏观流动的状态。

在这里需要注意区分平衡态和稳定态。例如，一个物体，不同的部分和不同温度的热源接触，一定时间后在物体中建立起稳定的温度分布，不再随时间变化，但这一物体整体并不处于平衡状态，而是处于稳定状态。这个稳定态与平衡态的显著区别是，在此稳定态有确定的能量流，而平衡态则不存在任何形式的宏观流。

物体可以处于电场和磁场之中，所以为了描述平衡态下的物体，还需要电磁参数，通常用到的参数有物体中的电场强度，磁场强度，电极化，磁化等。

化学反应是宏观物体经常发生的一种变化，描述化学反应需要引入与化学反应有关的参数，即化学参数，这包括系统中每一组分的化学势和粒子数等。

宏观参数可以分为两类，一类与系统的粒子数成正比，称为广延量，另一类与系统的大小无关，称为强度量。有没有即非广延量，也非强度量的参量？如果系统很小，则描述其性质的参量会超出广延量和强度量的范围；如果构成系统的微观粒子之间的相互作用非短程作用，则也会导致广延性的丧失，例如，没有正电荷背景的电子系统，万有引力作用下的系统等等。

这里还需要强调一下平衡态和时间的关系。前面关于平衡态定义中所说的长时间，大致可以理解为观测时间的量级，也就是我们研究这个系统时的时间尺度。理想的定义对应于无穷长的时间，而研究任何一个系统，都是在有限时间内进行。这样，在理想定义中处于非平衡的系统，在研究的时间段内，则可以按照平衡系统来处理。一个典型的例子是碳的两种常见结构，石墨和金刚石，其中的石墨是平衡态结构，而金刚石是亚稳态，即非平衡态结构，但金刚石在任何实际的时间尺度上都满足这里的平衡态的定义，完全可以使用平衡态的理论去描述和研究。马思庚的《统计力学》一书对此做了非常清晰和仔细的分析，建议读者参考。

1.2 微观状态的量子力学描述

这一节简单介绍量子力学中描述微观状态的方法, 并引进态密度的概念.

一个量子力学系统的状态由一组相互对易的力学量的共同本征态描述. 我们先从单个无结构的粒子开始介绍. 设粒子的质量为 m , 处于一个限定的体积 V 内, 为简单起见, 假定体积是一个立方体, 边长为 L . 粒子满足的定态薛定谔方程为:

$$-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \psi = \varepsilon \psi.$$

一组显而易见的边界条件是:

$$\psi(0, y, z) = \psi(x, 0, z) = \psi(x, y, 0) = \psi(L, y, z) = \psi(x, L, z) = \psi(x, y, L) = 0,$$

满足这个边界条件的解为

$$\begin{aligned} \psi(x, y, z) &\sim \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) \quad (x, y, z) \in V \\ \psi(x, y, z) &= 0 \quad \text{其它情形,} \end{aligned}$$

对应的能量本征值

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m},$$

其中, 为了满足边界条件, \mathbf{k} 的取值为

$$\mathbf{k} = \frac{\pi}{L}(n_x, n_y, n_z),$$

$n_x = 1, 2, \dots, n_y = 1, 2, \dots, n_z = 1, 2, \dots$. 每一个 \mathbf{k} 对应于一个状态. 如果取 k_x, k_y, k_z 为坐标轴, 则每一个状态可以用 \mathbf{k} 空间 $1/8$ 卦限内均匀分布的点来代表. 考虑能量为 ε 到 $\varepsilon + d\varepsilon$ 之间的状态数, 由能量的表达式可以看到, 等能面是球面, 于是 $d\varepsilon$ 能量壳层的体积为:

$$\frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} ((k + dk)^3 - k^3) = \frac{\pi}{2} k^2 dk,$$

而每一个状态所占的体积为 $\frac{\pi^3}{L^3} = \frac{\pi^3}{V}$, 于是, 能量壳层内的状态数

$$d\mu = \frac{V}{\pi^3} \frac{\pi}{2} k^2 dk = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk.$$

利用 $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, 得到

$$d\mu = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = D(\varepsilon) d\varepsilon.$$

$D(\varepsilon) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2}$ 称为单粒子态密度, 代表单位能量间隔内的单粒子微观状态数.

另一种更为方便的做法是利用周期性边界条件,

$$\begin{aligned} \psi(x + L, y, z) &= \psi(x, y, z), \\ \psi(x, y + L, z) &= \psi(x, y, z), \\ \psi(x, y, z + L) &= \psi(x, y, z). \end{aligned}$$

在这个边界条件下, 动量是好量子数, 本征函数为

$$\psi(x, y, z) \sim e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}},$$

本征能量是

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m},$$

其中, 由于周期性边界条件对 \mathbf{k} 的限制, \mathbf{k} 的取值为

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z),$$

$n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. 在 k 空间, 每一个状态可用一个点表示, 点的密度是 $\frac{V}{(2\pi)^3}$, 于是, 在 k 空间一个体积元 d^3k 内的状态数为

$$d\mu = \frac{V}{(2\pi)^3} d^3k, \quad (1.2.1)$$

再利用 $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, 得到

$$d\mu = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon.$$

这与前面固定边界条件得到的结果是一样的.

这里再说明一下上节关于相空间一个状态的体积为何选为 h^{3N} . 在周期性边界条件下, 动量是好量子数, 在单个粒子情况下, $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, 动量小于 p 的相空间的总体积是 $V \frac{4\pi}{3} p^3$, 其中 $V = L^3$, 而其中包含的状态数为 $\frac{4\pi}{3} \frac{p^3}{\hbar^3} \times \frac{L^3}{(2\pi)^3}$, 于是, 每个状态所占的相空间体积为二者之比, 为

$$(2\pi)^3 \hbar^3 = h^3,$$

即, 单粒子相空间中一个状态的体积是 h^3 , 由此可外推出 N 个粒子相空间中一个状态的体积为 h^{3N} .

对于由 N 个粒子构成的系统, 其定态薛定谔方程通常无法解析求解. 在这一课程中, 我们不系统研究量子多体问题, 因此不做详细介绍. 需要指出的是, 在量子多体问题中, 人们并不是先求解量子力学问题, 然后再做统计, 而是把两者合在一起. 常用的工具是**格林函数理论**. 另一类方法是计算机模拟.

如果粒子之间的相互作用可以忽略, 那么, N 个粒子的薛定谔方程可以一般解出, 简单的推论就可以得出如下结论: **其状态可以表示为 $3N$ 维 \mathbf{k} 空间的点**. 前面的分析表明, 单个粒子的状态可以用一组分立的 \mathbf{k} 表示, 那么, 如果没有相互作用, N 个粒子的运动是独立的, 于是, N 粒子的状态应该可以由 N 个 \mathbf{k} 表示, 例如, 第一个粒子处于 \mathbf{k}_1 , 第二个粒子处于 \mathbf{k}_2, \dots , 第 N 个粒子处于 \mathbf{k}_N 就表示一个 N 粒子状态 $(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_N)$. 但这个简单推论是有问题的! 按照量子力学, 全同粒子不可区分, 例如, 如果系统由 N 个电子构成, 我们只能说系统有 N 个电子, 有一个处于 \mathbf{k}_1 , 有一个处于 \mathbf{k}_2 等等, 而不能说第一

个电子处于 \mathbf{k}_1 , 第二个电子处于 \mathbf{k}_2 . 也就是说, 对于给定的一组矢量 $\{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_N\}$, $(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_N)$ 和 $(\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N)$ 等实际上表示的是同一个状态, 对于 N 个粒子, 这样的交换有 $N!$ 种. 另一方面, 用一组矢量 $\{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_N\}$ 表示状态既比较清楚, 也方便计算, 为此, 我们仍然保留这种表示状态的方式, 但在状态数中除以 $N!$, 于是, N 个全同粒子的状态数可以写为

$$d\Gamma = \frac{V^N}{(2\pi)^{3N} N!} d^3\mathbf{k}_1 d^3\mathbf{k}_2 \cdots d^3\mathbf{k}_N.$$

当过渡到经典统计时, 这个 $N!$ 的因子会保留下来. 历史上, 统计物理建立于量子力学之前, 由于没有考虑粒子的全同性, 曾经出现过著名的吉布斯 (Gibbs) 佯谬, 而解决这个佯谬的办法就是引进了 $N!$ 因子. 在量子力学的框架下, 出现这个因子是自然的. 但另一方面, 即使没有量子力学, 在对于统计物理所得结果的物理要求的前提下, 也需要这个 $N!$ 因子.

粒子一般具有自旋, 在没有磁场的情况下, 自旋自由度是简并的, 在态密度中乘上自旋简并的因子 $(2s+1)$, 就可以计入自旋的效果. 这里 s 是粒子的自旋.

我们看几个计算态密度的例子, 并通过例子介绍若干计算态密度的方法.

例题 1.1. 简谐振子的态密度

解:

单个简谐振子的哈密顿量为

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2.$$

其本征值为:

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega,$$

能级间距为 $\hbar\omega$, 没有简并. 于是, 在 $d\varepsilon$ 区间内的状态数为

$$d\mu = \frac{d\varepsilon}{\hbar\omega}.$$

由此得到态密度为

$$D(\varepsilon) = \frac{1}{\hbar\omega}.$$

另一方面, 在经典近似下, 简谐振子的哈密顿量与 p 和 x 的关系可以变为

$$1 = \frac{p^2}{2mH} + \frac{x^2}{\frac{2H}{m\omega^2}},$$

相空间中能面是半轴分别为 $2mH$ 和 $\frac{2H}{m\omega^2}$ 的椭圆, 椭圆面积为

$$S = \pi \sqrt{(2mH) \left(\frac{2H}{m\omega^2} \right)} = 2\pi \frac{H}{\omega}.$$

能量 ε 到 $\varepsilon + d\varepsilon$ 之间的相空间的面积为:

$$dS = \frac{2\pi}{\omega} d\varepsilon,$$

状态数为此面积除以每个状态所占的面积 h ,

$$d\mu = \frac{dS}{h} = \frac{d\varepsilon}{h\omega}.$$

所得结果是正确的.

这是一种简单地计算态密度的方法, 可以推广到一般情况. 利用这个方法, 不需要求解量子力学的本征值问题, 只需要计算相空间的体积. 在上一节, 我们的讨论就是基于这种方法. 解法的具体过程是: 考虑能量小于 ε 的相空间内的状态数 μ , 它等于对应的相空间的体积除以 h , 即

$$\mu = \frac{1}{h} \int_{H \leq \varepsilon} dpdx = \int \theta(\varepsilon - H) dpdx.$$

这里, $\theta(x)$ 为阶跃函数, 当 $x \geq 0$ 时为 1, 当 $x < 0$ 时为 0. 态密度为上述状态数对于 ε 的导数, 利用

$$\frac{d\theta(x)}{dx} = \delta(x),$$

得到

$$\frac{d\mu}{d\varepsilon} = \frac{1}{h} \int \delta(\varepsilon - H) dpdx.$$

代入简谐振子的哈密顿量, 做变换: $x' = \sqrt{\frac{1}{2}m\omega}x$, $p' = \frac{p}{\sqrt{2m}}$, 上式成为

$$\frac{d\mu}{d\varepsilon} = \frac{1}{h} \frac{2}{\omega} \int \delta(\varepsilon - (p'^2 + x'^2)) dp' dx' = \frac{2\pi}{h\omega} \int \delta(\varepsilon - r^2) dr^2 = \frac{1}{h\omega}.$$

例题 1.2. N 个无相互作用的简谐振子的态密度

解:

N 个无相互作用的简谐振子的哈密顿量为

$$H = \sum_i^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x_i^2 \right),$$

态密度是

$$D(E) = \frac{d\Omega}{dE} = \frac{1}{h^N} \int \delta(E - H) dp_1 \cdots dp_N dx_1 \cdots dx_N.$$

做变换: $x'_i = \sqrt{\frac{1}{2}m\omega}x_i$, $p'_i = \frac{p_i}{2m}$

$$\begin{aligned} \frac{d\Omega}{dE} &= \frac{1}{h^N} \int \delta(E - H) dp_1 \cdots dp_N dx_1 \cdots dx_N \\ &= \frac{1}{h^N} \left(\frac{2}{\omega}\right)^N \int \delta(E - r^2) r^{2N-1} dr d\Omega_{2N} \\ &= \frac{1}{h^N} \left(\frac{2}{\omega}\right)^N \Omega_{2N} \int \delta(E - r^2) r^{2N-1} dr \\ &= \frac{1}{h^N} \left(\frac{2}{\omega}\right)^N \Omega_{2N} \frac{1}{2} E^{N-1}. \end{aligned}$$

这里 Ω_{2N} 是 $2N$ 维空间的立体角.

为了计算 Ω_{2N} , 考虑如下积分

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x_1^2 - x_2^2 - \cdots - x_N^2} dx_1 dx_2 \cdots dx_N = \pi^{N/2},$$

这一积分可以写成

$$\Omega_N \int_0^{\infty} e^{-r^2} r^{N-1} dr = \Omega_N \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{N}{2}\right),$$

由此得到:

$$\Omega_N = 2 \frac{\pi^{N/2}}{\Gamma\left(\frac{N}{2}\right)}.$$

于是

$$\frac{d\Omega}{dE} = \frac{1}{h^N} \left(\frac{2}{\omega}\right)^N \frac{\pi^N}{\Gamma(N)} E^{N-1} = \left(\frac{1}{\hbar\omega}\right)^N \frac{E^{N-1}}{(N-1)!}.$$

例题 1.3. 单个相对论粒子的态密度

解:

先考虑极端相对论情形, 单个粒子的哈密顿量为

$$H = c|\mathbf{p}|,$$

态密度

$$\frac{d\mu}{dE} = \frac{1}{h^3} \int \delta(E - c|\mathbf{p}|) d\mathbf{p} dr = \frac{4\pi V}{h^3} \int \delta(E - cp) p^2 dp = \frac{4\pi V}{h^3 c^3} E^2.$$

一般情形下

$$H = \sqrt{c^2 p^2 + m^2 c^4},$$

态密度

$$\begin{aligned} \frac{d\mu}{dE} &= \frac{V}{h^3} \int \delta(E - H) d\mathbf{p} \\ &= \frac{4\pi V}{h^3} \int \delta(E - H) p^2 dp \\ &= \frac{4\pi V}{h^3 c^2} \int \delta\left(p - \sqrt{\frac{E^2}{c^2} - m^2 c^2}\right) \sqrt{c^2 p^2 + m^2 c^4} p dp \\ &= \frac{4\pi V}{h^3 c^3} E \sqrt{E^2 - m^2 c^4}. \end{aligned}$$

当 $m \rightarrow 0$, 对应于极端相对论情形, 上式成为

$$\frac{d\mu}{dE} = \frac{4\pi V}{h^3 c^3} E^2,$$

在非相对论极限下, 把粒子的动能记为 ε , $E = \varepsilon + mc^2$, $\varepsilon \ll mc^2$.

$$\frac{d\mu}{dE} = \frac{4\pi V}{h^3 c^3} (\varepsilon + mc^2) \sqrt{(E + mc^2)(E - mc^2)} = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}.$$

1.3 温度与物态方程

从这一节开始, 将复习热力学和独立粒子统计, 这基本上是本科《热力学与统计物理》的内容.

从经验知道, 物体有冷热之分. 不同的冷热程度, 用不同的温度来区分. 同样, 从经验中知道, 不同冷热程度的物体放在一起, 经过足够长的时间, 就达到了热平衡, 其冷热程度就一样了. 由此, 我们可以引进温度这个量, 做为定量描述冷热程度的一个参量. 处于平衡态的物体, 具有一个唯一确定的温度. 进一步, 我们假定, 当两个物体互相接触时, 最终会达到热平衡, 有一个共同的温度. 对于三个物体 A, B, C, 如果 A 和 B 平衡, 有共同的温度, A 和 C 平衡, 有共同的温度, 则 B 和 C 也平衡, 有共同的温度. 这一假定意味着, 如果 A 和 B 接触时, 宏观状态不变, A 和 C 接触时, 宏观状态也不变, 那么, 把 B 和 C 放在一起相接触时, B 和 C 的宏观状态也不会改变, 这些讨论就构成了热力学第零定律: 如果 A 与 B 处于热平衡, A 与 C 处于热平衡, 则 B 与 C 处于热平衡.

这样定义的温度还有一定的任意性, 为了定量化, 我们必须引进某种温标, 在实用上, 应该用某种物体对温度敏感的性质做为温标, 在理论上, 我们需要一个不依赖于具体物体性质的绝对温标. 以后我们会看到, 这两条都是可以做到的.

实用温标可以用水来确定, 定义水的冰点 (标准状况下) 为 0度, 沸点为 100度. 在 0度和 100度之间的分割取决于测温物质, 例如, 汽油温度计, 水银温度计等把体积做为测温标记, 通过把 0度到 100度时体积的变化划分成 100等分, 每一等分对应于 1度. 这样定出来的温标, 除了 0度和 100度之外, 其它地方不同的温度计 (使用不同物质) 给出的温度会有差异.

在压强很小时, 气体温度计测出的温度与所用气体的关系很小, 我们可以通过压强趋于 0而引进一套气体温标, 这样的温标在实际使用上非常接近于理想的绝对温标. 在理论上, 通过引入理想气体的概念, 由理想气体的气体温度计决定的温标称为理想气体温标, 后面将证明理想气体温标就是绝对温标.

理想气体是这样的气体, 对于一定量的气体, 它的压强和体积的乘积在确定的温度下是一个常数

$$PV = C(T). \quad (1.3.1)$$

这里我们用 T 代表温度. 常数 C 是温度的函数, 与气体的摩尔数 (物质的量)^①成正比. 令

$$C(T) = nRT, \quad (1.3.2)$$

则这样得到的 T 就是理想气体温标. 于是, 利用理想气体温标, (1.3.1) 式可以写成

$$PV = \nu RT. \quad (1.3.3)$$

这里, ν 是所考虑气体的摩尔数, R 是一个常数, 称为气体常数, 理想气体温度的单位是 K, 为了与经验温标尽可能一致, 规定水的三相点的温度为 273.15 K (最新的 K通过规定玻尔兹曼常数 $k = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 的数值来定义), 这样可以定出气体常数为 $R = 8.314 \text{ J/K}$.

热力学第零定律说明处在热平衡的系统具有共同温度, 每一个系统的温度是该系统其他状态变量的函数, 也就是说: 温度 T 和系统的其他状态变量 x_1, x_2, \dots, x_n 之间, 满足一个函数关系:

$$F(T, x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \quad (1.3.4)$$

(1.3.4) 式被称为该热力学系统的状态方程, 或物态方程. 我们所熟知的理想气体的状态方程, 范德瓦尔斯 (Van der Waals) 气体状态方程, 铁磁体的居里-外斯 (Curio-Weiss) 定律等等, 都是热力学系统状态方程的例子. 存在物态方程是热力学第零定律的一个重要结果. 虽然热力学不能给出物态方程, 但仅从其存在性就可以得到一些非常重要的结果. 以后会看到, 从微观角度看, 温度是微观粒子热运动剧烈程度的表现.

^① 摩尔的传统定义, 热力学: 与 12g 碳 12 同位素化学对等的物质; 统计力学: 12g 碳 12 的原子数. 新定义: 规定 1 摩尔的原子数为: $N_0 = 6.02214076 \times 10^{23}$.

在热力学范畴内, 状态方程只能通过实验来得到. 以常见的 PVT 系统为例, 可以通过测量膨胀系数 α 、压强系数 β 和等温压缩系数 K_T 来决定状态方程. 这三个系数的定义是:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (1.3.5)$$

这三个系数不是独立的. 利用偏导数的基本性质^①, 容易证明:

$$\alpha = K_T \beta P \quad (1.3.8)$$

证明如下: 由定义,

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \\ &= -P \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = K_T \beta P \end{aligned}$$

第二个等号利用了偏微分关系(1.3.7).

所以, 只要知道了(1.3.5)中任意两个, 第三个就完全确定了. 实验上压强系数 β 比较难于测量, 原因是在温度改变了以后, 实验上很难保持体积不变. 所以一般都采用测量膨胀系数 α 和压缩系数 K_T 的方法确定物态方程.

在统计物理中, 状态方程可以通过计算得到, 我们后面会给出简单的例子. 但是, 由于统计物理的计算需要给定微观粒子的相互作用, 同时由于计算本身非常困难, 所以要从统计物理得到准确的物态方程通常非常困难.

1.4 准静态过程和功

热力学系统处于平衡态时, 其宏观状态由状态参量给定. 当状态发生变化, 从一个状态变到另一个状态时, 我们说系统经历了一个过程. 状态的改变实际上是老的平衡态

^① 对于三个变量 x, y, z . 若满足一函数关系

$$z = z(x, y), \quad (1.3.6)$$

则有如下微分关系

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x = -1. \quad (1.3.7)$$

证明如下. 方程 (1.3.6) 表明三个变量之间有函数关系, 只有两个是独立的, 至于哪一个是函数, 哪两个是自变量并不重要. 于是由

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

得到

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = - \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y,$$

即

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x = -1.$$

的破坏和新的平衡态的建立, 中间必然经历非平衡状态. 如果一个过程进行的足够缓慢, 以至于在过程的每一时刻, 系统都可以被认为处于平衡态, 这样的过程称为准静态过程 (Quasi-static process). 准静态过程是一个理想过程, 很多实际过程都可以用准静态过程来近似. 在理论分析上, 准静态过程非常有用. 由于在准静态过程中系统始终处于平衡态, 也就是在过程进行中始终可以由状态参量描述系统的状态, 因此一个准静态过程可以用热力学系统参数空间中的一条曲线来描写. 例如理想气体的等温过程就可以用 PV 图中的一条曲线描写.

对于实际发生的过程, 系统总是要偏离平衡态, 再在新的条件下建立平衡, 建立平衡需要时间, 这个时间为系统的弛豫时间 τ . 改变系统的状态可以通过改变外界条件来实现, 如果这个改变所用的时间远大于系统趋于平衡的弛豫时间, 则这样的过程就可以很好的用准静态过程来描述.

准静态过程的好处在于: 在一个微小的准静态过程中, 外界对系统所做的微功 dW 可以用系统的状态变量及其微分来表达. 我们用符号 d 而不是 $Δ$ 来表示微小的准静态过程中的微功, 是要特别强调这个物理量与该微小的准静态过程有关, 而不是一个函数的微分. 例如, 理想气体在一个微小的等温过程和一个微小的等压过程中的微功就不同. 与过程无关的微分量一定是系统的某个状态参数的函数的微分 (或状态参数的微分), 我们用符号 d 来表示, 例如能量的微分 dE , 体积的微分 dV , 温度的微分 dT 等等.

下面给出常见的几种准静态过程及其微功的表达式, 有关这些表达式的推导, 应该在热力学和其它相关课程中已经学过, 如果不是很清楚的话, 建议读者自己给出推导或参阅相关教材.

流体的膨胀压缩功: 设流体的压强为 P , 体积变化为 dV , 则外界对流体所做的微功为:

$$dW = -PdV. \quad (1.4.1)$$

磁性介质中的功: 体积为 V 的均匀磁介质, 当磁感应强度 B 有一变化 dB 时, 磁场 H 所做的微功为:

$$dW = VH \cdot dB. \quad (1.4.2)$$

电介质中的功: 体积为 V 的均匀电介质, 当电位移强度 D 有一变化 dD 时, 电场 E 所做的微功为:

$$dW = VE \cdot dD. \quad (1.4.3)$$

二维表面扩张收缩功: 当一个二维表面的面积 A 发生一个微小变化 dA 时, 外界对表面所做的微功为:

$$dW = \sigma dA. \quad (1.4.4)$$

其中 σ 为该表面的表面张力.

上面的这些表达式可以推广到普遍情况, 一个普遍的准静态过程中外界对系统所做的功的形式可以写为:

$$dW = \sum_i Y_i dy_i. \quad (1.4.5)$$

其中 y_i 称为该系统的 (热力学) 广义坐标, 而 Y_i 称为相应的广义力.

1.5 热力学第一定律

热力学第一定律就是能量守恒定律, 这个定律说能量是一个守恒量, 它不会消失, 也不会产生, 而只能在各种形式之间转换, 在转换的过程中能量的数量不变. 这一重要的规律是由买尔 (R. J. Mayer) 在 1842 年发现的. 能量守恒定律在物理上是一个非常基本的定律. 我们现在知道, 这一定律来源于时间的平移对称性. 到目前为止, 在从宏观到微观的整个尺度内, 还没有发现任何违背能量守恒的现象.

一个宏观的热力学系统具有确定的能量, 这个能量称为系统的内能, 在热力学中, 习惯用 E 或 U 表示内能, 我们用 E . 根据爱因斯坦的质能关系, 这个能量严格等于其总质量乘以光速的平方. 然而, 对于大多数实际的热力学过程, 系统能量的变化相对于其总的能量都是很小的, 在普通的热力学过程中, 系统的原子核的内部状态几乎肯定不会发生变化, 因此, 使用系统的总能量显然是不方便的. 为此, 在热力学研究中, 我们总是选择一个合适的能量零点, 主要考虑系统的能量在热力学过程中的变化. 在一个热力学过程中系统的能量变化由两部分构成, 一部分是功, 即系统可以通过外界做功而改变能量, 这种功可以是压缩 (膨胀) 功, 也可以是电场, 磁场等做功; 另一部分是热量, 也就是说, 系统可以通过吸热和放热改变能量. 在热力学的框架内, 热量的概念是很难说清楚的, 但从微观角度来看, 这个概念并不神秘, 当我们说系统从外界吸热的时候, 实际上是外界分子的无规运动能量通过系统与外界的相互作用而传递给系统而已.

在给定的状态参量下, 系统具有确定的内能, 因此内能一定是状态参量的函数. 如果系统的状态参量发生了变化, 那么内能也相应会发生变化. 这种变化过程可以是准静态过程, 也可以是非静态过程. 如果系统的状态发生无穷小的改变, 相应地内能也改变一个无穷小量, 这个变化我们用 dE 来表示. 系统内能的改变由两个部分构成, 一部分来源于对系统做的功, 而另一部分为给予系统的热量, 在热力学上热量定义为内能的变化及功的差. 在系统经历的任何一个无限小过程中,

$$dE = dW + dQ. \quad (1.5.1)$$

其中 dW 为该无限小过程中外界对系统所做的功, dQ 为该过程中系统所吸收的热量, dE 为系统内能的变化. 这里 dQ 和 dW 都是与过程有关的量, 而且一般不能用状态参数表示出来, 只有当该过程是准静态过程时, dW 才可以用上一节的公式计算. dQ 和 dW 不是某个函数的微分, 所以我们不写 d 而写 d , 另一方面, dE 则是内能函数 E 的全微分.

上节已经指出, 对于准静态过程, 外界对系统所做的功可以用系统状态变量表示出来, 对于一个 PVT 系统, 这个功为

$$dW = -PdV.$$

所以热力学第一定律成为

$$dE = dQ - PdV. \quad (1.5.2)$$

热容量是热力学中的一个重要物理量, 定义为热力学系统在某一特定过程中 (因此它的数值与过程有关) 升高单位温度时所吸收的热量:

$$C_y = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q_y}{\Delta T}. \quad (1.5.3)$$

其中 ΔQ_y 是系统保持某一参量 y (例如压强、体积、磁场、电场等等) 不变, 而温度改变 ΔT 时所吸收的热量. 最常用的是定容 (体积不变) 热容量和定压 (压强不变) 热容量. 对于一个简单的 PVT 系统, 当体积不变时, 外界所做功为零 (假定系统没有电磁功等的贡献), 系统所吸收的热量就等于内能的增加, 所以定容热容量 C_V 为:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V. \quad (1.5.4)$$

当压强不变时, 外界所做的功为 $-P\Delta V$, 系统吸收的热量等于内能的增加减去外界所做的功, 所以定压热容量 C_P 为:

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P. \quad (1.5.5)$$

其中函数 H 称为系统的焓 (enthalpy), 定义为:

$$H = E + PV. \quad (1.5.6)$$

焓与内能一样也是态函数.

历史上, 许多人都曾幻想建造一种不需要任何动力, 不断自动做功的机器, 这种机器被称为第一类永动机. 所有制造第一类永动机的企图最终都以失败而告终. 这是由于第一类永动机违背能量守恒定律这个自然界的基本规律. 因此, 热力学第一定律的另一种表述形式为: **第一类永动机是不可能造成的.**

1.6 理想气体及其卡诺循环

理想气体是一个理想化的模型系统, 它是实际气体在压强趋于 0 时的极限状态, 当气体的压强足够小时, 实际气体与理想气体非常接近. 在大约一个大气压下的空气, 与

理想气体的偏离已经相当小,所以在大多数情况下可以近似处理为理想气体. 理想气体的物态方程为:

$$PV = \nu RT, \quad (1.6.1)$$

式中 ν 为摩尔数, R 为气体常数. 理想气体的分子之间的相互作用可以忽略, 其内能只与温度有关, 而与体积没有关系. 从而

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0.$$

后面会严格证明这个结论. 这里, E, P, V, T 分别为理想气体的内能, 压强, 体积和温度.

容易证明, 理想气体的热容量也只是温度的函数. 比如, 理想气体的定容热容量为:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{dE}{dT}. \quad (1.6.2)$$

对于定压热容量, 利用状态方程, 我们有:

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + \nu R. \quad (1.6.3)$$

利用偏微分的换元公式:^①

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad (1.6.4)$$

对理想气体, 上式中的第二项为零, 于是我们得到

$$C_P - C_V = \nu R. \quad (1.6.5)$$

这说明理想气体的定压和定容热容量的差是一个常数.

卡诺 (Carnot) 对于热力学的发展做出了巨大贡献. 他的很多看法和论证已经接近了热力学第二定律的本质. 在卡诺的理论论证中, 引进了一个重要的辅助过程—卡诺循环. 利用这一辅助过程, 卡诺证明了两个重要定理. 虽然卡诺的证明基于热质说, 但基于热力学第一定律和热力学第二定律, 也可以证明这两个定理, 从而可以建立起热力学的理论体系.

卡诺循环由一个工作于两个恒温热源之间的热机的两个等温和两个绝热过程组成, 参见示意图1.6.1. 如果热机的工作物质为理想气体, 这样的热机就称为理想气体卡诺热机, 对应的卡诺循环为理想气体的卡诺循环. 这一循环在《热学》课程中有仔细分析, 我

^① 设有三个变量 x, y, z , 满足关系式 $f(x, y, z) = 0$, 从而只有二个是独立的. 设函数 g 是其中任意二个独立变量的函数, 则

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_z + \left(\frac{\partial g}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y.$$

上式左边取 x, y 为独立变量, 但也可以取 x, z 为独立变量, 即 $g(x, y) = g(x, z(x, y))$, 上式在固定 y 时, 对 x 求导数, 并利用复合函数的求导规则, 即得上述公式. 这个公式无需记住, 只要记住这里的证明思路, 需要时可方便导出所需公式.

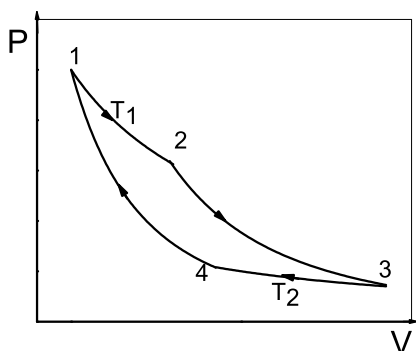


图 1.6.1: 卡诺循环在 PV 图上的表示, 由两条等温线和两条绝热线围成.

们不再做重复的计算. 热机的效率定义为在一个循环中热机对外所做的功与在高温热源所吸的热之比. 理想气体卡诺热机的效率由下式给出

$$\eta \equiv \frac{W}{Q} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (1.6.6)$$

循环的效率只依赖于高温热源和低温热源的温度. 这个结论实际上是更为一般的卡诺定理的特例, 在下一节中, 利用热力学第二定律, 我们将证明该效率与工作物质也无关.

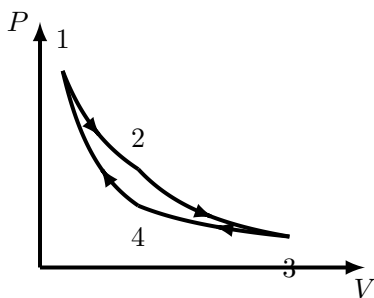


图 1.6.2:

1.7 热力学第二定律

1.7.1 热力学第二定律

如果把一个高温物体与一个低温物体接触, 经过一段时间后二者会达到热平衡. 常识告诉我们: 这个过程具有不可逆性. 也就是说, 如果不施加外部的影响, 热不会自动地从一个温度较低物体流向另一个温度较高的物体. 这个事实说明, 制造所谓第二类永动机的尝试也将是徒劳的.

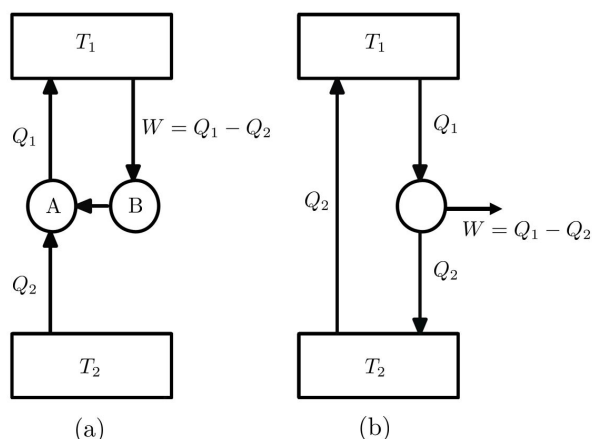


图 1.7.1: 证明热力学第二定律的开尔文表述与克劳修斯表述等价.

所谓第二类永动机是指能够从单一的大热源吸热而把它完全转化为功的机器. 如果第二类永动机可以造成的话, 人类可以尝试使海洋的温度降低一个很小的量而获得几乎是取之不尽, 用之不竭的能量. 但是制造第二类永动机的尝试也象制造第一类永动机的尝试一样, 总是以失败而告终. 这使人们逐渐认识到: 一定有某个新的物理规律在起作用. 这个规律实际上就是热力学第二定律. 最先提出热力学第二定律的是德国物理学家克劳修斯 (Rudolph Clausius) 和英国物理学家开尔文 (Lord Kelvin, 原名 William Thomson). 热力学第二定律从热力学角度确定了体系的态函数—熵.

热力学第二定律有各种等价的表述. 最常用的是如下两个表述.

克劳修斯表述: 不可能把热从低温物体传到高温物体而不引起其它变化.

开尔文表述: 不可能从单一热源吸热把它变成有用的功而不产生其它影响. 即第二类永动机是不可能造成的.

热力学第二定律的上述两种表述完全等价. 参照图1.7.1, 用反证法. 在图1.7.1的 (a) 中, 如果克劳修斯的表述正确, 假定开尔文表述不正确, 也就是说, 我们可以制造某个热机 (在图中, 我们把这个假想的热机记为 B), 它从某个单一热源 T_1 吸热 W 并把它完全变成有用功. 于是, 我们可以利用这部分功来带动另一个卡诺热机 A, 使得热机 A 从另一个低温热源 $T_2 < T_1$ 吸热 Q_2 而向热源 T_1 放热 Q_1 . 这样, 两个热机联合作用的结果是热量 Q_2 从低温热源被吸收并传递给高温热源 T_1 并且没有引起其它变化, 这与克劳修斯表述矛盾, 因此, 必有开尔文表述正确. 在图1.7.1的 (b) 中, 如果开尔文表述正确, 假定克劳修斯表述不正确, 也就是说, 我们有某种方法使得热量 Q_2 可以从低温热源 T_2 处传递到高温热源 T_1 而且不引起其它变化. 我们可以取一个可逆卡诺热机, 让它工作于高温热源 T_1 和低温热源 T_2 之间, 并且在低温热源处正好放出热量 Q_2 . 于是, 两个热机联合

作用的结果是, 我们从单一热源 T_1 吸收了热量 $Q_1 - Q_2$, 并把它完全转化成有用功且没有产生其它影响, 这与开尔文表述矛盾, 因此必有克劳修斯表述正确.

这样就证明了热力学第二定律的克劳修斯表述和开尔文表述在逻辑上是完全等价的.

1.7.2 卡诺定理和绝对热力学温标

利用热力学第二定律, 我们来证明著名的卡诺定理:

定理 1(Carnot, 1824): 所有工作于两个恒温热源之间的热机, 以可逆热机的效率最大, 所有可逆热机的效率都相同, 它只与两个恒温热源温度有关, 与工作物质无关.

设想有高温热源 T_1 和低温热源 T_2 . 我们取两个热机 A 和 B, 其中 A 是可逆卡诺热机. 这两个热机分别从高温热源吸热 Q_{1A} 和 Q_{1B} , 而在低温热源放热 Q_{2A} 和 Q_{2B} . 它们的效率分别为

$$\eta_A = \frac{W_A}{Q_{1A}} = 1 - \frac{Q_{2A}}{Q_{1A}}, \quad \eta_B = \frac{W_B}{Q_{1B}} = 1 - \frac{Q_{2B}}{Q_{1B}}. \quad (1.7.1)$$

现在证明 $\eta_A \geq \eta_B$. 为了方便起见, 我们假设 $Q_{1A} = Q_{1B}$, 假定卡诺定理不对, 即 $\eta_A < \eta_B$, 则 $W_B > W_A$. 于是我们可以利用热机 B 输出的功来推动热机 A 来进行逆向循环. 由于热机 A 是可逆热机, 它逆向循环必定从低温热源吸收热量 Q_{2A} 而在高温热源放出热量 $Q_{1A} = Q_{1B}$. 同时, 由于 $W_B > W_A$, 所以热机 B 除了推动热机 A 逆向循环以外, 还可以净向外界输出功 $W_B - W_A > 0$. 于是, 两个热机联合作用的结果是, 我们实现了从单一热源 Q_2 吸收热量并把它完全变成有用功, 同时没有带来其它变化, 这与热力学第二定律的开尔文表述矛盾. 因此, 必定有 $\eta_A \geq \eta_B$. 显然如果热机 B 也是可逆的, 我们可以类似地证明 $\eta_A \leq \eta_B$. 所以, 所有可逆热机的效率必定相等, 它只与两个热源的温度有关, 与工作物质无关. 这就证明了卡诺定理.

利用这一定理, 可以定义所谓的绝对热力学温标. 假定一个可逆热机工作于两个热源之间, 它们的温度在某一指定温标下分别为 θ_1 和 θ_2 , 按照卡诺定理,

$$\frac{Q_2}{Q_1} = F(\theta_1, \theta_2), \quad (1.7.2)$$

其中 Q_1 和 Q_2 分别为从高温热源吸收的热及向低温热源放出的热. 现在考虑另一个可逆热机, 它工作于一个温度为 θ_3 的高温热源及 θ_1 之间. 它从 θ_3 的高温热源吸收热 Q_3 而向热源 θ_1 放出热 Q_1 . 按照卡诺定理, 我们又有

$$\frac{Q_1}{Q_3} = F(\theta_3, \theta_1). \quad (1.7.3)$$

现在将两个热机联合作, 其净效果等效于一个单一的热机, 它工作于高温热源 θ_3 和低温热源 θ_2 之间, 从 θ_3 的高温热源吸收热 Q_3 , 并在 θ_2 的低温热源放出热 Q_2 . 于是, 卡诺

定理再次告诉我们,

$$\frac{Q_2}{Q_3} = F(\theta_3, \theta_2). \quad (1.7.4)$$

从上述三式中, 我们可以推得:

$$F(\theta_1, \theta_2) = \frac{F(\theta_3, \theta_2)}{F(\theta_3, \theta_1)}. \quad (1.7.5)$$

由 θ_3 的任意性可知, 上式只有在函数 F 取下列形式时方能成立

$$F(\theta_1, \theta_2) = \frac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)}. \quad (1.7.6)$$

于是, 卡诺定理指出可逆热机的效率中

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)}. \quad (1.7.7)$$

现在我们可以定义新的温标 T , 称之为绝对热力学温标, 或开尔文温标, 或简称为绝对温标. 它与上面的函数 $f(\theta)$ 成比例, 于是, 卡诺定理可改写成

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (1.7.8)$$

其中 T_1 和 T_2 分别为高温热源和低温热源的绝对热力学温度. 注意, 上面的定义并没有把绝对热力学温标完全确定, 因为我们只要求 T 与 $f(\theta)$ 成比例, 而比例系数还没有确定. 通常, 可以选水的三相点的绝对热力学温度为 $273.15K$.^① 这样, 绝对热力学温标就完全确定了. 把卡诺定理的结论与上节的理想气体的卡诺循环的结论进行比较, 我们发现绝对热力学温标与理想气体温标是完全一致的.

1.7.3 克劳修斯不等式和熵

把卡诺定理的结果推广到系统所经历的任意一个循环过程, 便可以推导出著名的克劳修斯 (Glausius) 不等式.

定理 2 (Clausius, 1854): 在任意循环过程中, 记 dQ 为循环中的一个微过程从热源吸收的热量, T 为对应的微过程中热源的温度, 则

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0, \quad (1.7.9)$$

其中等号仅对可逆循环过程成立. 在可逆过程中, T 同时也是系统的温度.

假设系统与 n 个热源接触, 温度分别为 T_1, T_2, \dots, T_n , 并且分别从这 n 个热源吸收热量 Q_1, Q_2, \dots, Q_n . (当 $Q_i < 0$ 时意味着在该热源放出热量). 在系统完成一个循环后, 将从这些热源吸收热量, 并对外做功. 现在, 再构造另一个热源 T_0 , 并使 n 个可逆卡诺热

^① 最新标准通过规定玻尔兹曼常数 k 的数值而确定温度的数值.

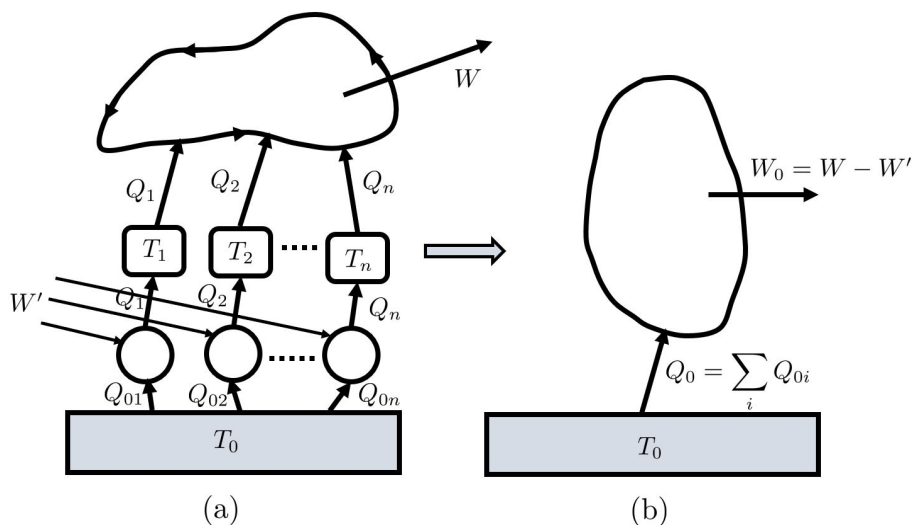


图 1.7.2: 克劳修斯不等式的证明: 用许多卡诺热机与任意一个循环联合运行.

机工作于 T_0 和 T_1, T_2, \dots, T_n 之间, 参见图1.7.2. 这些可逆卡诺热机分别从热源 T_0 吸收热量 $Q_{01}, Q_{02}, \dots, Q_{0n}$, 而在热源 T_1, T_2, \dots, T_n 分别放出热量 Q_1, Q_2, \dots, Q_n . 于是, 当系统和这些可逆卡诺热机经过一个联合的循环以后, 净效果是我们从单一热源 T_0 吸收了热量 Q_0 并对外做了功. 这里

$$Q_0 = \sum_i Q_{0i} = \sum_i \frac{T_0}{T_i} Q_i, \quad (1.7.10)$$

其中上面第二个等式利用了卡诺定理. 根据热力学第二定律的开尔文表述, 必有 $Q_0 \leq 0$, 由于 $T_0 > 0$, 所以我们得到:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0. \quad (1.7.11)$$

显然如果系统经历的是一个可逆过程, 我们可以把上面的 Q_i 换成 $-Q_i$; 并得到同样的不等式. 所以对于可逆过程必定有:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0. \quad (1.7.12)$$

对于可逆过程, 系统从第 i 个热源吸收热量时, 必须与该热源的温度相同 (严格的讲, 是与热源的温度相差无限小), 否则无法满足可逆的条件.

也可以通过把任意一个可逆循环过程用许多 Carnot 循环来逼近来证明这个定理.

最后, 如果系统经历一个任意的循环过程 (可以与无穷多个热源接触), 则只要将上面的求和取极限换成积分即可. 这样我们就证明了克劳修斯不等式.

这里需要指出, 如果循环过程是不可逆过程, 则上面(1.7.11)中的等号应该排除, 即不可逆过程对应的应该是严格的不等式. 这可以论证如下: 前面的论证表明, 如果等式

成立, 则 $Q_0 = 0$, 这意味着在循环结束时, 所有的热源均恢复原状, 对外做的功为 0, 也就是说循环过程没有对外界留下任何痕迹, 一切都恢复了, 这只能对应于可逆循环. 不可逆循环必须留下不能通过逆向循环消除的痕迹. 如果不等式严格成立, 则 $Q_0 < 0$, 即循环结束时, 热源 T_0 得到了一些热量, 这些热量来源于外界做的功.

当过程是可逆的时候, 由积分与路径的无关性, 说明可以定义一个态函数熵 (Entropy);

$$S - S_0 = \int_{(P_0)}^{(P)} \frac{dE - dW}{T}, \quad (1.7.13)$$

这里 (P) 和 (P_0) 分别代表两个状态. 其微分形式是:

$$TdS = dE - dW. \quad (1.7.14)$$

注意, 虽然熵是通过可逆过程定义的, 但是它是态函数, 与过程无关. 从数学意义上讲, 态函数熵的存在说明: 虽然 $dE - dW$ 并不是一个全微分, 但是乘上一个积分因子后就变成了全微分, 这个积分因子就是 $1/T$, 而相应的全微分就定义了态函数熵. 由(1.7.13)可知, 熵只定义到相差一个任意常数, 在纯粹热力学的意义下, 熵常数由热力学第三定律来确定.

例题 1.4. 理想气体的熵函数

解:

对于理想气体, 有: $dE = C_V dT$, $PV = \nu RT$, 于是

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V}. \quad (1.7.15)$$

将上式积分, 注意到理想气体的热容量也只是温度的函数, 得到

$$S(V, T) = S_0 + \int C_V \frac{dT}{T} + \nu R \ln V, \quad (1.7.16)$$

其中 S_0 为一个积分常数, 当用温度和压强表示时, 理想气体的熵可以写成

$$S(P, T) = S_0 + \int C_P \frac{dT}{T} - \nu R \ln P. \quad (1.7.17)$$

当温度变化范围不大, 理想气体的热容量可以看成与温度无关时, 以上两式可以简化为:

①

$$\begin{aligned} S(V, T) &= S_0 + C_V \ln T + \nu R \ln V, \\ S(P, T) &= S_0 + C_P \ln T - \nu R \ln P. \end{aligned} \quad (1.7.18)$$

① 这种写法不是很合适, 但很多教材都这样写, 这里也遵循这一惯例. V, P, T 都是有量纲的物理量, 出现在对数 \ln 下有毛病, 我们可以理解为出现在对数下的这些量是在给定单位制下的数值.

1.7.4 熵增加原理

根据前面的讨论, 我们可以得到一个非常著名的原理, 即熵增加原理:

定理 3 当系统由一个平衡态经绝热过程到达另一个平衡态时, 系统的熵不减少. 如果过程可逆, 它的熵不变, 如果过程不可逆, 它的熵增加.

熵增加原理的证明十分简单. 假定系统在任意一个微小过程 (可以是可逆的或不可逆的) 中吸收的热量为 dQ , 热源温度为 T_0 , 系统的温度为 T . 将初态与终态用另一个可逆的准静态过程连接起来, 在可逆准静态过程中吸收的热量为 dQ_r . 按照克劳修斯不等式, 有:

$$\frac{dQ}{T_0} - \frac{dQ_r}{T} \leq 0 \quad (1.7.19)$$

根据熵的定义, 在可逆准静态过程中 $dQ_r = TdS$, 于是我们得到:

$$dQ \leq T_0 dS \quad (1.7.20)$$

其中等号对应于可逆过程而不等号对应于不可逆过程. 所以, 如果过程是绝热的, 即 $dQ = 0$, 得到 $dS \geq 0$, 这就是**熵增加原理**. 需要指出的是, 有许多理由相信熵增加原理的应用范围远远比我们这里所讲的要宽泛. 实际上它在非平衡态统计中起十分重要的作用. 因此, 可以认为它是自然界中与热力学第二定律等价的一个基本原理.

一个更为常见的表述是**孤立系统的熵不会减少**. 孤立系统自然是绝热的, 但这里没有指出孤立系统的熵如何定义, 因为孤立系统在初始时也许是处在远离平衡的状态, 到现在为止, 我们只定义了平衡态的熵. 在热力学意义下, 如果一个系统处在局域平衡态, 仍然可以把熵的定义推广到这种系统. 所谓局域平衡态是指把系统划分为很多小部分, 且每一个小的部分仍然是宏观的, 如果每一个小部分可以看成是平衡态, 则这样的系统可以认为处于局域平衡态. 这意味着, 我们在远大于每一部分的弛豫时间, 同时是远小于整个系统的弛豫时间的尺度上讨论问题. 如果做不到这一点, 在热力学意义上就无法定义熵, 熵增加原理也就失去了意义. 在满足局域平衡的条件下, 整个系统的熵可以定义为各个部分的熵之和. 系统的自发过程将会使这个熵不断增加, 直到达到整个系统处于平衡态, 此后, 熵不再变化.

例题 1.5. 计算理想气体绝热自由膨胀中熵的变化.

解:

理想气体绝热的从体积 V_1 自由膨胀到体积 V_2 , 由于 $Q = 0$, $W = 0$, 所以内能没有变化: $\Delta E = 0$. 理想气体的内能只与温度有关, 所以温度没有变化, 于是熵的变化为

$$S_2 - S_1 = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

由于 $V_2 > V_1$, 所以在这个过程中熵增加.

例题 1.6. 最大功问题. 考虑两个相同的物体, 它们具有相同的体积和热容量, 设热容量为常数. 开始时, 两个物体分别处于温度 T_1 和 $T_2 < T_1$. 进一步假定两个物体的体积不变, 他们能输出的最大功是多少?

解:

假设两个系统的共同终了温度是 T_f . 则对外做功为其能量的减少

$$W = C_V(T_1 - T_f) + C_V(T_2 - T_f) = C_V(T_1 + T_2 - 2T_f).$$

两个系统的总的熵变化为

$$\begin{aligned} \Delta S &= C_V \int_{T_1}^{T_f} \frac{dT}{T} + C_V \int_{T_2}^{T_f} \frac{dT}{T} \\ &= C_V \ln \frac{T_f^2}{T_1 T_2}. \end{aligned}$$

过程中熵不减少, $\Delta S \geq 0$, 得到

$$\begin{aligned} \frac{T_f^2}{T_1 T_2} &\geq 1, \\ T_f &\geq \sqrt{T_1 T_2}. \end{aligned}$$

对于可逆过程

$$T_f = \sqrt{T_1 T_2}.$$

得到最大输出功

$$W = C_V(T_1 + T_2 - 2\sqrt{T_1 T_2})$$

1.8 麦克斯韦关系和勒让德变换

这一节和其后的几节, 我们研究处于平衡态的热力学系统的一些一般性质. 为了研究各种参量变化下系统的热力学性质的变化, 考虑热力学系统所经历的一个微小的准静态过程, 在这个过程中, 综合热力学第一定律和热力学第二定律, 可以写出如下微分关系

$$dE = TdS + \sum_i Y_i dy_i. \quad (1.8.1)$$

其中 dE 是系统内能的微分改变, T 为系统的绝对温度, dS 为系统的熵的微分改变, $\sum_i Y_i dy_i$ 为准静态过程中外界对系统所做的功, 这个功可以用系统的状态变量 (广义力和广义位移)

表示. 这一方程是热力学中最核心、最重要的方程, 它被称为**热力学基本微分方程**, 是平衡态热力学的基本数学出发点.

我们首先讨论由两个独立参数描写的简单 PVT 系统. 这时, 外界对系统的功只有膨胀压缩功, 由热力学基本微分方程:

$$dE = TdS - PdV. \quad (1.8.2)$$

这是内能以熵和体积为独立变数 (S, V) 时的标准微分表达式. 因为内能是状态的函数, 所以 dE 是一个全微分. 这意味着,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V. \quad (1.8.3)$$

这种类型的关系称为**麦克斯韦 (Maxwell) 关系**, 或简称**麦氏关系**, 它体现了态函数的全微分应满足的数学性质. 麦氏关系是严格的数学关系, 对于任何 PVT 系统都是成立的. 它的物理含义是, 系统无穷小绝热膨胀时温度的降低与无穷小等容加热时压强的增加成正比, 且比例系数是温度 T .

热力学基本微分方程也可以用其它独立参数表达. 这可以通过**勒让德 (Legendre) 变换**来方便地实现. 比如, 如果想用 (S, P) 做独立变数, 我们有

$$d(E + PV) = TdS + VdP \equiv dH, \quad (1.8.4)$$

其中 $H = E + PV$ 为系统的焓. 类似地, 还可以利用勒让德变换, 将热力学基本微分方程换成以 (T, V) 或 (T, P) 为独立变数的微分方程

$$\begin{aligned} dF &\equiv d(E - TS) = -SdT - PdV, \\ dG &\equiv d(F + PV) = -SdT + VdP. \end{aligned} \quad (1.8.5)$$

这里引入了另外两个态函数, 即系统的 (**亥姆霍兹**) **自由能 (Helmholtz free energy)**

$$F \equiv E - TS$$

和系统的**吉布斯自由能 (Gibbs free energy)**

$$G \equiv E - TS + PV = F + PV.$$

这些热力学函数被统称为**热力学势能**. 由于热力学势能全都是态函数, 我们可以得到一组 Maxwell 关系

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= -\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \end{aligned} \quad (1.8.6)$$

Maxwell 关系把热力学系统表面上似乎是互不相关的两个过程定量地联系起来, 利用这样的关系, 可以测量一些很难直接测量的量, 也可以用来检验一些经验公式和近似理论的有效性.

由各个热力学势能的微分式可以看出, 如果系统的体积保持不变, 同时与外界热绝缘, 则 $dE = 0$, 系统的能量不变. 这是一个显然的结果, 因为既没有对系统做功, 也没有传热. 如果体积和温度不变, 则 $dF = 0$, 系统的自由能不变; 如果温度和压强不变, 则 $dG = 0$, 系统的吉布斯自由能不变; 如果压强和熵不变, 则 $dH = 0$, 系统的焓不变.

如果要在内能 E 的微分方程中以 (T, V) 而不是 (S, V) 为独立变数, 就必须把熵的微分表达式带入

$$dE = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P \right) dV, \quad (1.8.7)$$

由此得到

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad (1.8.8)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P \\ &= T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P. \end{aligned} \quad (1.8.9)$$

在得到第二个式子时, 利用了 Maxwell 关系 $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$. 运用理想气体状态方程, 我们立刻发现, 对理想气体而言 $\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0$, 理想气体的内能只是温度的函数. 因此, 定义理想气体只需要理想气体状态方程就足够了, 满足理想气体状态方程的系统的内能必定只是温度的函数.

类似地, 对于理想气体的定压热容量, 可以得到

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P.$$

以及

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

另外, 利用偏微分的换元公式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P,$$

可以证明

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

这个式子把两个热容量的差与物态方程的量联系起来, 还可以用膨胀系数 α , 和等温压缩系数 K_T 来表达

$$C_P - C_V = \frac{VT\alpha^2}{K_T}. \quad (1.8.10)$$

由于上式等号右边总是大于或等于零, 因此 C_P 总是不小于 C_V . 对理想气体而言, 得到熟知的关系

$$C_P - C_V = \nu R.$$

等温压缩系数和绝热压缩系数之间也有类似关系: 绝热压缩系数定义为

$$K_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S.$$

由偏微分关系

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S,$$

由 Maxwell 关系

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

而

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{C_P},$$

于是

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{C_P} = \frac{TV^2\alpha^2}{C_P},$$

即

$$K_T - K_S = \frac{TV\alpha^2}{C_P}. \quad (1.8.11)$$

与方程(1.8.10)比较得到

$$K_T(C_P - C_V) = C_P(K_T - K_S) = TV\alpha^2, \quad (1.8.12)$$

以及

$$\frac{K_S}{K_T} = \frac{C_V}{C_P}. \quad (1.8.13)$$

1.9 热力学函数和特性函数

从上节知道, 描述热力学系统可以用不同的参量组合和不同的热力学势能, 一个自然的问题是, 完整的描述一个热力学系统需要知道那些物理量. 在实验上容易控制和调节的参数是压强和温度, 所以我们考虑以压强和温度作为描写热力学系统的参数. 首先,

需要知道物态方程, 物态方程定义了我们所要研究的系统. 物态方程是联系系统的温度和其它参量的一个函数关系. 由热力学第零定律可知, 任何一个热力学系统都存在一个物态方程. 其次, 需要知道系统的内能函数, 一个热力学系统存在作为状态的函数的内能是热力学第一定律的结果. 最后, 需要知道系统的熵函数作为状态的函数, 平衡的热力学系统存在一个熵函数是热力学第二定律的结论. 这样, 为了用 (T, P) 的函数完整的描述一个热力学体系, 我们需要知道:

1, 物态方程

$$V = V(T, P); \quad (1.9.1)$$

2, 内能函数

$$E = E(T, P); \quad (1.9.2)$$

3, 熵函数

$$S = S(T, P). \quad (1.9.3)$$

为了得到这三个函数, 必须借助于热力学外的方法并结合热力学理论来构造. 实际上使用的方法有两种, 一种是实验的方法, 一种是理论计算的方法. 在实验上, 物态方程必须完全通过实验来确定. 当利用 (T, P) 为状态参量时, 比较容易得到的是系统的焓 H , 而内能函数则可以由焓减去 PV 得到. 对于一个一般的 PVT 系统, 如果我们有了它的物态方程

$$V = V(P, T),$$

那么由焓的微分关系

$$dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP,$$

在已知 C_p 的条件下, 可以通过积分得到系统的焓

$$H = H_0 + \int C_p dT + \int \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP.$$

有了焓及物态方程, 内能也就得到了.

为了得到焓, 除了物态方程之外, 似乎需要知道整个 (T, P) 范围的定压热容量 $C_p(T, P)$, 其实这是不必要的. 事实上, 只需要知道 C_p 在某个给定压强的值就可以了. 这是因为 C_p 对于压强的偏微商满足

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P,$$

其中再次利用了麦氏关系. 于是, 定压热容量对压强的依赖关系完全由物态方程所决定. 也就是说

$$C_p = -T \int \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P dP,$$

其中积分是沿着固定温度 T 进行的. 系统的熵函数也可以从定压热容量及物态方程求出, 利用

$$dS = C_P \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

求积分便可得到熵. 有了态函数 H 和 S , 均匀系的热力学平衡性质就完全确定了. 所以, 在 PVT 系统中, 只要实验测定了物态方程和在某一个固定压强下的定压热容量作为温度的函数, 就可以确定系统的所有热力学函数和热力学性质.

马丢 (Massieu) 曾经证明, 在独立变量的适当选取下, 只要已知一个热力学函数, 就可以把一个均匀系的热力学平衡性质完全确定, 这样的函数 (以及与之对应的适当选取的独立变量) 称为**特性函数**. 很容易证明, 内能 E 是以熵 S 和体积 V 为独立变量的特性函数. 如果作为 S 和 V 的函数的内能 $E(S, V)$ 已知, 则

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

所以温度 T 和压强 P 作为 S 和 V 的函数形式也知道了. 如果从中消去熵 S , 我们便得到了物态方程, 即体积 V 作为温度 T 和压强 P 的函数; 从中消去 V , 我们便得到熵 S 作为温度 T 和压强 P 的函数. 将体积 V 和熵 S 作为温度 T 和压强 P 的函数代入内能, 我们就得到了内能作为温度 T 和压强 P 的函数, 有了内能和熵的表达式, 系统的热力学平衡性质就完全确定了. 所以我们可以说: 内能 E 是以熵 S 和体积 V 为独立变量的特性函数. 显然, 特性函数与独立变量的选取有关, 对于一个 PVT 系统而言, 可以证明相应于独立变量 (S, P) , (T, V) , (T, P) 的特性函数分别为系统的焓 H , 自由能 F 和吉布斯自由能 G .

在理论上确定系统特性函数的方法是统计物理方法, 这是本书的主题内容. 在后面的章节中, 将详细讲解.

到现在为止, 都假定系统的总粒子数是固定的, 现在考虑粒子数可以改变的情况. 如果一个系统的粒子数发生变化, $N \rightarrow \lambda N$, 与此同时, 让所有的广延量都扩大一个因子 λ , 则系统的物理性质不变. 这一特点来源于对于广延量的定义. 对于宏观的热力学系统, 只有广延量和强度量两类. 这意味着如果把一个系统分成更小的部分时, 每一个部分的性质与原系统是相同的. 显然, 这种分割是不能一直进行下去的, 当系统被分割的越来越小, 每一部分和其它部分之间的相互作用不能被忽略时, 这种自相似性质就不复存在了. 宏观物质中的基本相互作用是分子之间的相互作用, 其相互作用力程是分子尺度 (纳米 nm) 的数量级, 所以小系统之间的相互作用能量与系统的界面的面积成正比, 而系统的性质则由整个系统的性质决定, 与体积成正比. 由此我们可以大致估计可以被称为宏观系统的系统大小的限度, 设系统为一个球形, 其体积为 $\frac{4\pi}{3} R^3$, 面积为 $4\pi R^2$, 设相互作用的力程为 d , 则, 宏观系统的条件是

$$\frac{4\pi R^2 d}{\frac{4\pi}{3} R^3} = \frac{3d}{R} \ll 1. \quad (1.9.4)$$

取 $d = 1 \text{ nm}$, 则得到条件为 $R \gg 3 \text{ nm}$. 对于系统的尺度为微米 (μm) 及以上的系统, 完全可以作为宏观系统看待.

当粒子数可变时, 热力学基本方程成为

$$dE = TdS - PdV + \mu dN, \quad (1.9.5)$$

μ 为系统的化学势, 是与作为广义坐标的粒子数变化所联系的广义力. 对上式做勒让德变换, 可以得到

$$\begin{aligned} dH &= TdS + VdP + \mu dN, \\ dF &= -SdT - PdV + \mu dN, \\ dG &= -SdT + VdP + \mu dN. \end{aligned} \quad (1.9.6)$$

由此可以把化学势用热力学势能的导数写出来

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P}. \quad (1.9.7)$$

由 (??),

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P} = g(T, P), \quad (1.9.8)$$

或

$$G(T, P, N) = N\mu(T, P). \quad (1.9.9)$$

即化学势就是单位粒子的吉布斯自由能. 化学势是一个非常重要的物理量, 它在研究相变和化学反应中起非常重要的作用, 这在我们后面的课程中将要讲到.

1.10 吉布斯-杜海姆关系

对于宏观系统, 由上述分析可知, 作为广延量的热力学势能是广延物理量的齐次函数

$$\begin{aligned} \lambda E(S, V, N) &= E(\lambda S, \lambda V, \lambda N), \\ \lambda H(S, P, N) &= H(\lambda S, P, \lambda N), \\ \lambda F(T, V, N) &= F(T, \lambda V, \lambda N), \\ \lambda G(T, P, N) &= G(T, P, \lambda N). \end{aligned} \quad (1.10.1)$$

这里 λ 是一个任意常数, 如果令 $\lambda = \frac{1}{N}$, 可以得到

$$\begin{aligned} E(S, V, N) &= Nu(s, v), \\ H(S, P, N) &= Nh(s, P), \\ F(T, V, N) &= Nf(T, v), \\ G(T, P, N) &= Ng(T, P). \end{aligned} \quad (1.10.2)$$

其中 $s = \frac{S}{N}$ 为单个原子的平均熵, $v = \frac{V}{N}$ 为单个原子平均占据的体积. 这里需要提醒注意的是, s 和 v 是整个系统的性质, 而不是某个个别原子的性质. 对于单个分子, 考察它的熵是没有意义的.

在引入粒子数作为变量后, 我们还可以通过勒让德变换得到更多的热力学势能, 特别重要的是广势函数,

$$\Omega_G = F - N\mu,$$

其微分为

$$d\Omega_G = -SdT - PdV - Nd\mu. \quad (1.10.3)$$

广势函数 Ω_G 是以 (T, V, μ) 为特性变量的特性函数, 由广延量的性质

$$\lambda\Omega_G(T, V, \mu) = \Omega_G(T, \lambda V, \mu),$$

令 $\lambda = \frac{1}{V}$, 得到 $\Omega_G(T, V, \mu) = V\phi(T, \mu)$, 再由 $P = -\left(\frac{\partial\Omega_G}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -\phi(T, \mu)$, 得到

$$\Omega_G = -PV. \quad (1.10.4)$$

由微分关系 (1.9.6), 可以得到更多的 Maxwell 关系, 我们不打算列出所有这些关系, 而只是用其中的一个证明一个重要而常用的关系式. 由自由能 F 的微分可得

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial V}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V}. \quad (1.10.5)$$

注意到 P 和 μ 都是强度量, 所以当系统的体积和粒子数变化时, 有

$$\begin{aligned} P(T, V, N) &= P(T, \lambda V, \lambda N), \\ \mu(T, V, N) &= \mu(T, \lambda V, \lambda N). \end{aligned} \quad (1.10.6)$$

注意到方程的左边与 λ 无关, 右边也必须如此, 从而 P 和 μ 只能是比值 $\frac{N}{V}$ 的函数, 这对于所有的强度量都是成立的. 利用这一事实, 可以得到如下关系

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} &= -\frac{V}{N} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N}, \\ \left(\frac{\partial\mu}{\partial V}\right)_{T,N} &= -\frac{N}{V} \left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{T,V}. \end{aligned} \quad (1.10.7)$$

结合 (1.10.5) 得到

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} = -\frac{N^2}{V^2} \left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{T,V}. \quad (1.10.8)$$

由等温压缩率的定义, 并利用 (1.10.8), 得到

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} = \frac{V}{N^2} \left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{T,V}. \quad (1.10.9)$$

由热力学函数的广延性可以得到一个有用的重要关系—吉布斯-杜海姆 (Gibbs-Duheim) 关系. 系统的内能是以熵, 体积和粒子数为变量的特性函数, 这些量都是广延量, 也就是说, 对任一参数 λ , 有

$$\lambda E(S, V, N) = E(\lambda S, \lambda V, \lambda N).$$

对上式微分, 得到

$$E d\lambda + \lambda dE = \lambda(TdS - PdV + \mu dN) + (TS - PV + \mu N)d\lambda,$$

注意到

$$dE = TdS - PdV + \mu dN. \quad (1.10.10)$$

得到

$$E = TS - PV + \mu N \quad (1.10.11)$$

对上式求导, 再次利用(1.10.10), 得到

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0 \quad (1.10.12)$$

式(1.10.11)和(1.10.12)称为吉布斯-杜海姆 (Gibbs-Duheim) 关系, 是热力学量广延性的直接结果. 由 (1.10.12)可知, 三个强度量 T , P 和 μ 中, 只有二个可以独立变化. 从而, 在粒子数可变的情形, 描述系统的变量至少要有一个是广延量. 我们在讨论热力学涨落时, 还会再次讨论这个关系.

利用吉布斯-杜海姆关系, 通过勒让德变换, 可以得到一系列相关结果, 自由能为

$$F = E - TS = -PV + \mu N, \quad (1.10.13)$$

焓为

$$H = E + PV = TS + \mu N, \quad (1.10.14)$$

吉布斯自由能为

$$G = F + PV = \mu N, \quad (1.10.15)$$

这一结果表明, 化学势就是平均每个粒子的吉布斯自由能: $g = \mu$. 广势函数

$$\Omega_G = F - \mu N = -PV. \quad (1.10.16)$$

1.11 简单应用举例

这一节利用热力学讨论几个简单应用的例子.

1.11.1 理想气体的绝热过程方程

准静态绝热过程中熵不变, 我们考虑理想气体在此过程中的方程. 考虑

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S. \quad (1.11.1)$$

利用

$$-1 = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V,$$

其中用到了麦克斯韦关系 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$, 以及 $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$, 由此解出

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

代入(1.11.1)得到

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2 \frac{T}{C_V}. \quad (1.11.2)$$

利用理想气体的物态方程 $PV = nRT$, 求得

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{P}{V}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V},$$

代入(1.11.2),

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\frac{P}{V} - \frac{nR nRT}{V^2 C_V} = -\frac{P}{V} - \frac{nR P}{C_V V} = -\frac{P C_P}{V C_V},$$

其中 $C_P = C_V + nR$ 为定压热容量. 定义 $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$, 则

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\gamma \frac{P}{V},$$

由此求得

$$\ln P + \gamma \ln V = C,$$

C 为一积分常量. 上式可以改写为

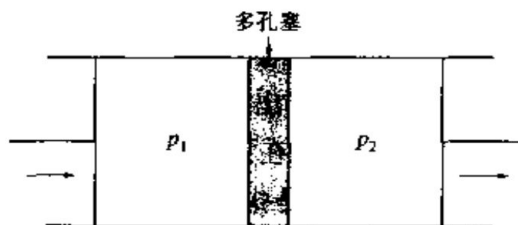
$$PV^\gamma = \text{常量}. \quad (1.11.3)$$

此式即为绝热过程方程. 利用物态方程, 绝热过程方程也可以写成

$$TV^{\gamma-1} = \text{常量}, \quad PT^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = \text{常量}.$$

1.11.2 焦耳-汤姆逊效应

如图所示, 考虑一个由绝热材料构成的管子, 中间用多孔塞 (如棉花等) 分开. 多孔塞的一边维持较高的压强 P_1 , 另一段维持比较低的压强 P_2 . 如果气体从高压区通过多孔塞进入低压区, 高压区与低压区的体积变化分别为 ΔV_1 和 ΔV_2 , 那么, 外界做的功为



$$-P_1\Delta V_1 - P_2\Delta V_2 = -\Delta(P_1V_1) - \Delta(P_2V_2).$$

在此过程中, 多孔塞高压区和低压区气体的内能改变分别为 ΔU_1 和 ΔU_2 , 总的变化为

$$\Delta U_1 + \Delta U_2.$$

由能量守恒:

$$\Delta U_1 + \Delta U_2 = -\Delta(P_1V_1) - \Delta(P_2V_2),$$

即

$$\Delta(U_1 + P_1V_1) = -\Delta(U_2 + P_2V_2),$$

或

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0.$$

式中 ΔH_1 和 ΔH_2 分别是高压和低压区焓的改变, 而整个系统焓的改变为 0, 气体通过多孔塞的过程是一个等焓过程. 注意, 这个过程是不可逆的. 另外, 也忽略了多孔塞及管子的变化.

现在, 我们考查等焓过程中温度与压强之间的关系, 为此, 计算焦耳-汤姆逊系数 $\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_P \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{C_P} \left(T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right).$$

由上式可知, 焦耳-汤姆逊系数的符号完全由气体的物态方程决定. 对于理想气体, 简单地计算得到 $\mu_J = 0$. 对于实际气体, 一个很好的物态方程是 Van der Waals 方程, 对于 1 摩尔气体

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT.$$

气体	最大反转温度 (K)
Xe	1486
CO ₂	1275
Kr	1079
Ar	794
Co	644
N ₂	607
Ne	228
H ₂	204
He	43

根据这一方程, 可以发现, 在 T - P 图上的一个区域, $\mu_J > 0$, 也就是说, 在这个区域, 等焓降压过程可以降温. $\mu_J > 0$ 和 $\mu_J < 0$ 区域的边界由下述方程给出

$$\left(\frac{b^2 P}{a} + \frac{3RTb}{2a} + 1\right)^2 - \frac{8RTb}{a} = 0.$$

表 (1.11.2) 给出了一些气体的最大反转温度.

下图是氮气的制冷区, 虚线是按照范德瓦尔斯方程计算的结果. 在制冷区, 通过让气体通过多孔塞, 可以作为一种制冷手段.

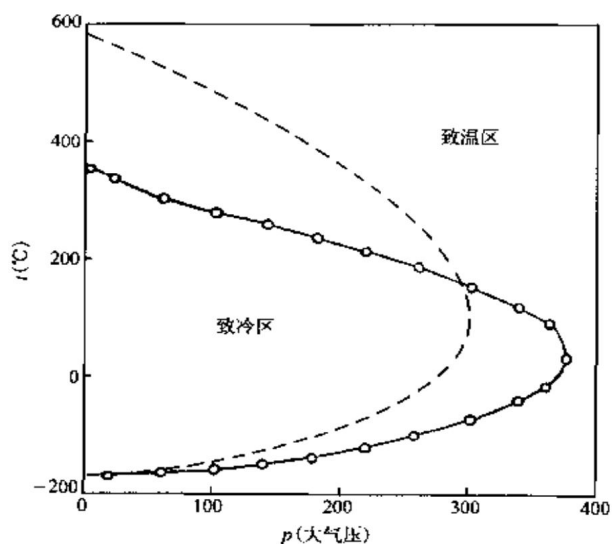


图 1.11.1: 焦耳-汤姆孙效应, 实线对应氮气的焦耳-汤姆孙系数等于零, 是制冷区和致温区的分界线, 虚线是由范德瓦尔斯方程计算的结果.

1.11.3 磁性介质的热力学理论

在这里讨论均匀磁性介质的热力学理论. 按照公式 (1.4.3), 热力学基本微分方程为 (这里忽略体积变化)

$$dE' = TdS + Vd\left(\frac{1}{2}\mu_0\mathbf{H}^2\right) + V\mu_0\mathbf{H} \cdot d\mathbf{M},$$

其中等式右边的第二项是静磁场的真空能. 令除去这一部分真空中静磁场能以外的系统能量为 E , 我们称 E 为磁性介质的内能, 同时, 由于体积变化可以忽略, 我们将用 E 来代表单位体积的磁性介质内能. 这里只考虑 \mathbf{M} 与 \mathbf{H} 沿同一方向的磁性介质的情形, 这时热力学基本微分方程为:

$$dE = TdS + \mu_0 HdM,$$

其中 M 和 H 分别为 \mathbf{M} 和 \mathbf{H} 的大小. 引入磁场 H 不变时单位体积的热容量 C_H

$$C_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H.$$

作勒让德变换,

$$dG = -SdT - \mu_0 MdH,$$

得到磁性介质的 Maxwell 关系

$$\left(\frac{\mu_0 \partial M}{\partial T} \right)_H = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T,$$

计算 $\left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S$, 注意到

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = - \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_H,$$

得到

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = - \frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = - \frac{T}{C_H} \left(\frac{\mu_0 \partial M}{\partial T} \right)_H. \quad (1.11.4)$$

现在需要输入磁性介质的物态方程的信息. 为简单起见, 假设磁性介质的状态方程满足居里定律:

$$M = \chi H = \frac{C}{T} H,$$

其中 C 为居里常数 (见 (2.12.5)). 将居里定律代入 (1.11.4) 式, 得到

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = \frac{\mu_0 C H}{C_H T}.$$

注意到上式中的等号右面是非负的, 所以当系统在绝热过程中被去磁时, 温度一般会随之下降. 这正是得到极低温的有效方法之一, 称之为绝热去磁降温, 用这种方法, 可以得到数量级为 10^{-3}K 的低温.

如果系统的体积随外加磁场的变化不能忽略, 则较为复杂, 这里不再讨论.

1.12 不可逆过程的简短讨论

这一节用熵增加原理讨论系统的变化方向, 最大最小功等问题. 设想一个处于平衡态的巨大热源, 系统处于这个热源中, 可以与热源交换能量, 可以改变体积, 也可以与热源交换粒子. 为简短起见, 我们选择粒子数固定. 下面的分析推广到粒子数可变的情形是直截了当的.

设热源的温度为 T_0 , 压强为 P_0 , 体积为 V_0 , 系统和热源一起, 构成一个绝热系统, 且总的体积, 粒子数不变. 假定系统处于局域平衡状态, 即系统具有可定义的熵 S , 体积 V . 但不要求系统各处有相同温度和压强, 或确切地说, 系统各个部分的温度和压强可以不同. 现在设想发生一个变动, 整个绝热系统 (包括系统和热源) 的外部对系统做了功 W , 系统的能量变化了 ΔE , 体积改变了 ΔV , 热源和系统之间有热量的交换. 则由能量守恒, 可得

$$\Delta E = W - T_0 \Delta S_0 + P_0 \Delta V_0, \quad (1.12.1)$$

式中, $-T_0 \Delta S_0$ 为热源传给系统的热量, $P_0 \Delta V_0$ 为热源对系统所做的功, 因总的体积不变, 故 $\Delta V_0 = -\Delta V$, ΔV 是系统体积的改变. 设系统的熵改变为 ΔS , 则整个绝热系统的熵的变化为 $\Delta S_0 + \Delta S$. 根据熵增加原理, 必有

$$\Delta S_0 + \Delta S \geq 0 \quad \text{即} \quad \Delta S \geq -\Delta S_0.$$

于是, (1.12.1) 成为

$$\Delta E \leq W + T_0 \Delta S - P_0 \Delta V,$$

即

$$W \geq \Delta(E - T_0 S + P_0 V), \quad (1.12.2)$$

外界做的最小功是

$$W_{\min} = \Delta(E - T_0 S + P_0 V).$$

系统对外界做的功 $W^e = -W$, 即

$$W^e \leq -\Delta(E - T_0 S + P_0 V),$$

系统对外界做的最大功是

$$W_{\max}^e = -\Delta(E - T_0 S + P_0 V),$$

这里 T_0 和 P_0 分别是热源的温度和压强. 再回到(1.12.2), 若外界做功为 0 则有

$$\Delta(E - T_0 S + P_0 V) \leq 0,$$

若系统和热源可以交换粒子数, 上式左边括号内还要加上一项 $-\mu_0 N$, 即

$$\Delta(E - T_0 S + P_0 V - \mu_0 N) \leq 0. \quad (1.12.3)$$

这表示, 系统的自发变化将减小 $E - T_0 S + P_0 V - \mu_0 N$, 直至达到不变, 此时, 系统本身以及系统和热源达到平衡, 量 $E - T_0 S + P_0 V - \mu_0 N$ 达到极小.

现在考虑两种略为特殊的情形, 第一种情况, 如果系统本身已经达到平衡, 我们来考察系统处于热源中后的状况, 考虑一个无穷小过程, 则

$$dE = TdS - PdV + \mu dN,$$

于是, (1.12.3) 成为,

$$(T - T_0)dS - (P - P_0)dV + (\mu - \mu_0)dN \leq 0.$$

若系统与热源之间未达到平衡, 上式取不等号, 熵, 体积和粒子数为独立变量, 我们看到, 若 $T > T_0$, 则 $dS < 0$, 热量从系统流入热源, 反之, 若 $T < T_0$, 则 $dS > 0$, 热量从热源流入系统. 对于体积和压强, 粒子数与化学势可以做类似分析, 结论是热量从高温流向低温, 体积由高压区向低压区扩张, 粒子由高化学势流向低化学势. 达到平衡时, 等号成立, 有

$$T = T_0, \quad P = P_0, \quad \mu = \mu_0.$$

第二种情况, 如果系统和热源已经达到平衡, 则 $E - T_0 S + P_0 V - \mu_0 N$ 已经达到极小, 此时, 系统的任何变动将使上述量增加, 即在平衡点的变动满足

$$\delta E - T_0 \delta S + P_0 \delta V - \mu_0 \delta N > 0,$$

其中的一阶变化为 0, 二阶变化大于 0. 把能量的变化展开到其变量的变化量的二阶, 得到

$$\begin{aligned} \delta E &= T\delta S - P\delta V + \mu\delta N \\ &+ \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{V,N} \delta S^2 - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{S,N} \delta V^2 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{S,V} \delta N^2 \right. \\ &\left. + 2 \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,N} \delta S \delta V + 2 \left(\frac{\partial T}{\partial N} \right)_{S,V} \delta S \delta N - 2 \left(\frac{\partial P}{\partial N} \right)_{S,V} \delta V \delta N \right], \end{aligned}$$

在得到上式时, 已经使用了 Maxwell 关系. 由一阶变分为 0, 得到平衡条件为

$$T = T_0, \quad P = P_0, \quad \mu = \mu_0.$$

由二阶变分大于 0, 可以得到一些对物理响应函数的约束条件. 二阶变分为一二次形式, 其大于 0 的充要条件是二次式的系数行列式和其各个子式均大于 0. 系数行列式为

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,N} & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} & \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} & -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,N} & -\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{S,V} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} & -\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{S,V} & \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{S,V} \end{vmatrix},$$

每个对角元均为行列式的一阶子行列式. 这样就有

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,N} &> 0 \quad \text{即 } C_V > 0, \\ -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,N} &> 0 \quad \text{即 } K_S > 0, \\ \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{S,V} &> 0 \quad \text{同为 } K_S > 0, \end{aligned}$$

即在等熵等容条件下, 化学势随粒子数增加而增大.

由二阶子行列式大于 0, 可以得到更多关系. 例如, 由

$$-\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,N} - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N}^2 > 0$$

可以得到

$$C_V K_S < \frac{T}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{S,N}^2$$

等.

上面的不等式是在二阶近似下得到的结果. 如果不等式反过来, 则意味着系统处于完全不稳定的状态, 即这样的状态在自然界是不可能存在的, 因为任何扰动都将使得系统自发地演变到稳定的平衡态. 如果上述诸不等式中的一个和数个成为等式, 则意味着在二阶近似下不能确定系统是否稳定, 而需要考虑高阶近似. 如果系统处于平衡态, 则要求三阶的变分为 0, 这是因为三阶变化可正可负, 不可能正定或负定, 而四阶变分必须大于 0. 上述不等式为 0 对应于例如热容量发散, 压缩率发散等情形, 这是连续相变的特征, 将在研究相变和临界现象的章节中再详细讨论. 原则上, 如果四阶变分可能为 0, 则需要考虑更高阶的变分, 但在实际问题中, 似乎还没有需要考虑更高阶的情况发生.

如果系统的温度确定, 且等于热源温度 T_0 , 系统的体积和粒子数固定, 则 $\Delta V = 0$, $\Delta N = 0$, (1.12.3) 成为

$$\Delta(E - TS) = \Delta F \leq 0,$$

即在确定温度和体积的情况下, 系统将自发调整到平衡态, 使得自由能 F 极小. 如果系统的温度确定, 压强确定且等于热源的压强 P_0 , 粒子数固定即 $\Delta N = 0$, 则有

$$\Delta(E - TS + PV) = \Delta G \leq 0,$$

即在定温定压的条件下, 系统将自发调整到平衡态, 使得吉布斯自由能取极小. 若系统的温度确定且等于热源温度 T_0 , 化学势确定且等于 μ_0 , 系统的体积固定 $\Delta V = 0$, 则

$$\Delta(E - TS - \mu N) = \Delta\Omega_G \leq 0,$$

即在定温定容定化学势的条件下, 系统将自发调整到平衡态, 使得广势函数取极小.

这样, 在实际应用时, 根据系统所处的条件, 我们可以用熵极大或自由能极小或吉布斯自由能极小来研究问题.

这里还需要指出的是, 如果系统仅仅由温度和体积决定, 那么, 当温度和体积确定后, 系统也就完全确定了, 不存在自由能趋向极小的过程. 在利用这个极小原理时, 系统必存在其他内参量, 这些内参量与某些过程对应, 例如化学反应, 混合等, 通过内参量的调整, 使得系统的自由能达到极小. 在实际问题中, 能够方便固定的往往是温度和压强, 所以在化学热力学中, 吉布斯自由能起到特别重要的作用.

由熵极大或自由能极小的原理, 我们可以讨论极小点的稳定性, 由此可以引出平衡态, 亚稳态的概念. 例如, 在平衡态和亚稳态, 自由能的一阶变分为 0, 二阶变分大于 0. 若一阶变分为 0, 二阶变分小于 0, 则对应于自由能的极大, 这是物理上不能存在的状态. 对于系统的多个自由能极小的状态, 平衡态对应于自由能最小的那个状态, 其余的均为亚稳态. 亚稳态的寿命可以非常长, 所以, 在亚稳态, 如果系统不经历大的变化, 也可以用平衡态热力学去研究其各种性质.

1.13 玻尔兹曼 (Boltzmann) 分布

这一节及其后几节, 将介绍近独立粒子统计, 并由此研究理想气体的一些性质.

设系统由 N 个粒子组成, 粒子可以是原子、分子. 我们暂不考虑粒子的全同性, 即认为每个粒子都是可以分辨的, 从而可以对粒子编号. 也不考虑粒子的内部结构.

设单粒子的能级为 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$, 对应的简并度分别为 g_1, g_2, \dots . 问在平衡情况下, N 个粒子中有多少个能量处于 ε_i , 或在 N 个粒子中任意取一个粒子, 其能量处于 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$ 的概率各是多少.

设有 N_1 个粒子处于 ε_1 , N_2 个粒子处于 ε_2 , N_3 个粒子处于 ε_3, \dots . 处于 ε_i 的 N_i 个粒子, 可分布在该能级的 g_i 个单粒子状态上, 这 g_i 个状态完全等价, 每个状态能容纳的粒子数不限. 将粒子编上号码, 现将 N 个粒子放 N_1 个在 ε_1 并分配到 g_1 个状态, N_2 个在 ε_2 并分配到 g_2 个状态, \dots 的分配法有很多种. 每一种分配方法为系统的一个微观状态.

统计物理的基本假设是等概率原理. 这个原理假定, 在相当长时间内, 符合一定条件 (例如总能量一定) 的系统, 所有各种微观状态都有可能出现, 且每种微观状态出现的可能性 (概率) 相同. 这是统计物理的基本假设, 它的正确性在于由它导出的所有结论都符合实验结果.

一种 $\{N_i\}$ 的分配方式对应于一个宏观状态. 按上述原理, 系统处在某一宏观状态的概率与该宏观状态所对应的微观状态数成正比. 用 $W_{\{N_i\}}$ 来代表与宏观状态对应的微观状态 (处于 ε_i 的粒子有 N_i 个) 数. 则处于该宏观状态的概率是

$$P_{\{N_i\}} = CW_{\{N_i\}}, \quad (1.13.1)$$

其中 C 为比例系数. 给定诸 N_i , 把 N 个粒子分为 $\{N_i\}$ 的方式数为

$$\frac{N!}{\prod N_i!} = \frac{N!}{N_1!N_2!\cdots}$$

这个数字就是把 N 个编号的粒子放到各个箱子里, 其中第 i 个箱子里放 N_i 个, 总的放置方式数. 设想从 N 个粒子中取出 N_1 个放入 ε_1 , 有 $\frac{N!}{N_1!(N-N_1)!}$ 种方式; 再从 $(N-N_1)!$ 个粒子中取出 N_2 个放入 ε_2 , 有 $\frac{(N-N_1)!}{N_2!(N-N_1-N_2)!}$ 种方式, 依次直至分配完. 总的分配数为上述各次分配数之积, 即得上面的结果. 对于每一个能级, N_i 个粒子中每一个都可以处在 g_i 个状态的任一个, 所以有 $g_i^{N_i}$ 种方式. 这样, 总的微观状态数为

$$W_{\{N_i\}} = \frac{N!g_1^{N_1}g_2^{N_2}\cdots}{N_1!N_2!\cdots} = N! \prod \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}. \quad (1.13.2)$$

处于平衡时出现的宏观状态应该是概率最大的宏观状态及其附近的宏观状态. 实际观察到的也是最可能出现的宏观状态及其附近的宏观状态. 下面我们来求平衡态时的宏观分布.

为了求此极大, 需要用到一个近似公式, 斯特林公式 (Stirling's formula):

$$\ln N! \approx N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N) \approx N \ln N - N. \quad (1.13.3)$$

这个公式在《高等数学》中已经证明 (附录中给出了与高等数学略有不同的证明). 当 N 比较大时, 此公式非常精确. 我们用几个数字来验证一下. 我们检验

$$\ln(N!) = N \ln N - N \quad (1.13.4)$$

的正确性. 分别取 $N = 50, 10^4, 10^8$ 时的有关数值列于下表中.

N	$\ln N!$	$N \ln N - N$
50	148.5	145.6
10^4	8.2108×10^4	8.2103×10^4
10^8	1.74206809×10^9	1.74206807×10^9

由表内所列数据可以看出当 N 为大数时, 该等式符合的非常好^①. 对于宏观的一摩尔物质, 所含粒子数有 6×10^{23} 个, 对于这样大的数目, (1.13.3) 式的精确数字的位数超

^① 仔细观察可以发现, 精确数字的位数与 $\ln N!$ 的数量级一致, 比 N 的数量级略大, 这一点是可以证明的.

过 23 位, 精度是足够了^①. 由 (1.13.1) 式及 (1.13.2) 式

$$P_{\{N_i\}} = C \frac{N! g_1^{N_1} g_2^{N_2} \cdots}{N_1! N_2! \cdots},$$

将 (1.13.3) 式代入, 得到:

$$\ln P_{\{N_i\}} = \ln C - \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{N g_i}, \quad (1.13.5)$$

上式中每个 N_i 都可变, 故自变量有多个. 当 $N_i \rightarrow N_i + \delta N_i$ 时, 若 $P_{\{N_i\}}$ 为极大, 则应有

$$\delta \ln P_{\{N_i\}} = 0.$$

如果各个 N_i 相互独立, 则上式就是 P 对各个 N_i 的偏导数为 0. 但是, 各个 N_i 并不独立, 而是受到如下两个限制.

一, 粒子数守恒:

$$\sum_i N_i = N \rightarrow \sum_i \delta N_i = 0. \quad (1.13.6)$$

二, 总能量给定:

$$\sum_i \varepsilon_i N_i = E \rightarrow \sum_i \varepsilon_i \delta N_i = \delta E = 0, \quad (1.13.7)$$

其中 E 为系统总能量. 这样的极值问题可以用拉格朗日乘子法求解: 把各个 N_i 当做独立变量, 把限制条件以拉格朗日乘子的方式引入, 最后利用限制条件确定拉格朗日乘子. 若认为各个 N_i 独立, 则 (注意到 $N = \sum_i N_i$ 也随 N_i 变化而变)

$$\frac{\partial \ln P_{\{N_i\}}}{\partial N_i} = -\ln \frac{N_i}{N g_i}.$$

引入拉格朗日乘子 α 和 β

$$\frac{\partial \ln P_{\{N_i\}}}{\partial N_i} - \alpha - \beta \varepsilon_i = 0,$$

即

$$\ln \frac{N_i}{N g_i} + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0,$$

得到

$$\frac{N_i}{N} = g_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} = A g_i e^{-\beta \varepsilon_i},$$

即

$$N_i = A N g_i e^{-\beta \varepsilon_i}. \quad (1.13.8)$$

^① 应注意, 尽管公式(1.13.4)的精度在 N 比较大时非常高, 但对应的 $N!$ 的公式 $N! \approx \frac{N^N}{e^N}$ 的误差并不小, 见附录中的更精确公式及数值比较.

(1.13.8) 式就是我们所要推导的, 在平衡态时处于能量 ε_i 的粒子数 N_i 的公式, 亦即玻尔兹曼分布公式. 当然其中还有两个参数 A, β 未定. 先考虑 A , 由:

$$N = \sum_i N_i = \sum_i ANg_i e^{-\beta\varepsilon_i},$$

得到

$$A = \frac{1}{\sum_i g_i e^{-\beta\varepsilon_i}}.$$

令

$$Z \equiv \sum_i g_i e^{-\beta\varepsilon_i} \quad \text{则} \quad A = \frac{1}{Z},$$

Z 称为配分函数 (partition function)

$$N_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta\varepsilon_i}. \quad (1.13.9)$$

β 就是前面讲到的热力学第零定律中的温度. 按热力学第零定律, 若有两个系统, 不允许交换粒子, 但可交换能量. 达到热平衡后应有统一温度 T . 将这两个系统看成一个系统的两个部分, 按前面的办法看它们的分布情况. 这样

$$P_{\{N'_i\}\{N''_i\}} = P_{\{N'_i\}} P_{\{N''_i\}}, \quad \ln P_{\{N'_i\}\{N''_i\}} = \ln P_{\{N'_i\}} + \ln P_{\{N''_i\}}, \quad (1.13.10)$$

$$\frac{\partial \ln P_{\{N'_i\}}}{\partial N'_i} = \ln \frac{N'_i}{N'_i g'_i}, \quad (1.13.11)$$

$$\frac{\partial \ln P_{\{N''_i\}}}{\partial N''_i} = \ln \frac{N''_i}{N''_i g''_i}, \quad (1.13.12)$$

$$\sum_i \delta N'_i = 0, \quad (1.13.13)$$

$$\sum_i \delta N''_i = 0, \quad (1.13.14)$$

$$\sum_i (\varepsilon'_i \delta N'_i + \varepsilon''_i \delta N''_i) = 0. \quad (1.13.15)$$

在条件 (1.13.13) ~ (1.13.15) 下求 (1.13.11)、(1.13.12) 的极值: 即:

$$-\sum_i \ln \frac{N'_i}{N'_i g'_i} \delta N'_i - \sum_i \ln \frac{N''_i}{N''_i g''_i} \delta N''_i - \sum_i \alpha' \delta N'_i - \sum_i \alpha'' \delta N''_i - \sum_i \beta (\varepsilon'_i \delta N'_i + \varepsilon''_i \delta N''_i) = 0,$$

$$-\sum_i \left(\ln \frac{N_i'}{N'g_i'} + \alpha' + \beta \varepsilon_i' \right) \delta N_i' - \sum_i \left(\ln \frac{N_i''}{N''g_i''} + \alpha'' + \beta \varepsilon_i'' \right) \delta N_i'' = 0,$$

$$\ln \frac{N_i'}{N'g_i'} + \alpha' + \beta \varepsilon_i' = 0 \rightarrow N_i' = N'g_i' e^{-\alpha' - \beta \varepsilon_i'}$$

$$\ln \frac{N_i''}{N''g_i''} + \alpha'' + \beta \varepsilon_i'' = 0 \rightarrow N_i'' = N''g_i'' e^{-\alpha'' - \beta \varepsilon_i''}.$$

由此可知, 处在热平衡时得出两个系统的玻尔兹曼 (Boltzmann) 分布公式中的参数 β 相等. 而据热力学第零定律, 处于热平衡时两部分的温度相等. β 一定是 T 的单元函数, 下节将知道

$$\beta = (kT)^{-1},$$

其中 k 为玻尔兹曼 (Boltzmann) 常数.

这里, 推导出的是粒子按照能级的分布, 注意到 N_i 与简并度 g_i 成正比, 这在物理上是显然的, 同一能级上的每个状态是等价的, 所以占据情况应该相同, 而整个能级的占据数为单个能级的占据数乘以简并度. 这样, 我们就可以写出粒子按照状态的分布, 用同样的记号表示

$$N_i = \frac{N}{Z} e^{-\beta \varepsilon_i}, \quad Z = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}.$$

这里, 指标 i 理解为状态的指标, 不同的 i 可以具有相同的能量.

当 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$ 连续变化时, 在确定的能级 ε_i 上的粒子数没有意义, 只能说能量在 $\varepsilon - \varepsilon + d\varepsilon$ 之间的粒子数. 因此, 玻尔兹曼分布公式在此情形应表示为

$$dN = \frac{N}{Z} e^{-\beta \varepsilon} D(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (1.13.16)$$

其中 $D(\varepsilon)$ 是系统的单粒子态密度, $D(\varepsilon)d\varepsilon$ 给出单粒子能量在 ε 到 $\varepsilon + d\varepsilon$ 之间的状态数. 在第1.2节已经给出了计算态密度的方法, 并给出了若干态密度.

1.14 理想气体

气体中每个分子的能量可以有三部分: 一是分子的整体平动动能 $\frac{1}{2}mv^2$, v 是分子的速度; 二是势能 U , 一般是坐标的函数. (势能又可分为两部分, 一为外力场势能 U_{ext} , 二为其他分子对所考虑分子的作用势 U_{int} . 对于理想气体, U_{int} 非常小, 在实际计算中不考虑.^① 只考虑 U_{ext}). 气体分子能量的第三部分为分子的内部运动能量 ε_{in} . 一般气体为多原子分子, 例如 NH_3 分子, 如图所示, 由四个原子组成四面体, 各原子可以在平衡

^① U_{int} 虽然在计算中不予考虑, 但在概念上, 不能完全忽略不计. 如果分子之间没有相互作用, 则不可能达到热平衡, 也不会具有玻尔兹曼分布. 粒子之间的相互作用是其达到平衡的必要条件. 在概念上记入了这个效应之后, 对于理想气体, 在实际计算时不再记入相互作用势能, 即假定相互作用势能非常小.

位置附近振动,也可以绕轴转动. 这部分运动为分子内部运动,因而分子具有相应的内部能量. 所以一个分子的总能量

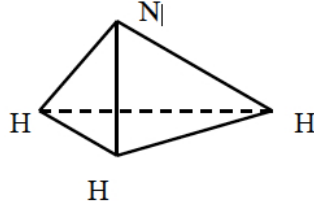


图 1.14.1: NH_3 分子示意图.

$$\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2 + U_{\text{ext}} + \varepsilon_{\text{in}}, \quad (1.14.1)$$

目前我们暂不考虑第三部分能量 ε_{in} , 则

$$\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2 + U_{\text{ext}}. \quad (1.14.2)$$

按 (1.13.9) 式, 现在的能级由粒子的速度 \mathbf{v} 和位置 \mathbf{r} 标志, 在速度 $v_x - v_x + dv_x$, $v_y - v_y + dv_y$, $v_z - v_z + dv_z$; $x - x + dx$, $y - y + dy$, $z - z + dz$ 之间的状态数正比于 $dv_x dv_y dv_z dx dy dz$, 在这个范围内的粒子数为 (以下略去外势能的下标)

$$\begin{aligned} dN &= \frac{N}{Z} e^{-\beta(\frac{1}{2}mv^2 + U)} dv_x dv_y dv_z dx dy dz \\ &= \frac{N}{Z} e^{-\beta(\frac{1}{2}mv^2 + U)} d^3\mathbf{v} d^3\mathbf{r}. \end{aligned}$$

先考虑无外势场情形:

$$dN = \frac{N}{Z} e^{-\frac{m}{2}\beta v^2} d^3\mathbf{v} = \frac{N}{Z} e^{-\frac{m}{2}\beta(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z,$$

Z 由总粒子数为 N 来决定, 可以如下计算:

$$\begin{aligned} N &= \int dN \\ &= \frac{N}{Z} \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m}{2}\beta v_x^2} dv_x \right]^3 = \frac{N}{Z} \left[2 \int_0^{\infty} e^{-\frac{m}{2}\beta v^2} dv \right]^3, \end{aligned}$$

利用积分公式:

$$\begin{aligned} I_n &\equiv \int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdots (2n-1)}{2^{n+1} a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \\ I_0 &= \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \end{aligned}$$

得到

$$N = \int dN = \frac{N}{Z} \left(\frac{2\pi}{m\beta} \right)^{3/2}, \quad Z = \left(\frac{2\pi}{m\beta} \right)^{3/2},$$

故

$$dN = N \left(\frac{2\pi}{m\beta} \right)^{3/2} e^{-\frac{\beta m}{2} v^2} dv_x dv_y dv_z.$$

为速度在 $v_x \rightarrow v_x + dv_x$, $v_y \rightarrow v_y + dv_y$, $v_z \rightarrow v_z + dv_z$ 范围内的分子数. 如果只要求 v 的大小, 而不考虑其方向, 例如 v 大小在 $v \rightarrow v + dv$ 范围内的粒子数, 可以用球坐标:

$$dv_x dv_y dv_z = v^2 dv \sin \theta d\theta d\varphi, \quad (0 \leq v \leq \infty, 0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \varphi \leq 2\pi),$$

则

$$dN = N \left(\frac{2\pi}{m\beta} \right)^{-3/2} e^{-\frac{\beta m}{2} v^2} v^2 dv \sin \theta d\theta d\varphi,$$

上式对 θ 和 φ 积分, 得到速度大小在 $v \rightarrow v + dv$ 范围内的粒子数 dN_v .

$$dN_v = 4\pi N \left(\frac{2\pi}{m\beta} \right)^{-3/2} e^{-\frac{\beta}{2} m v^2} v^2 dv, \quad (1.14.3)$$

这就是著名的麦克斯韦 (Maxwell) 速率分布公式. 历史上, Maxwell 分布公式比玻尔兹曼 (Boltzmann) 公式提出得早. 但其推导的过程不如玻尔兹曼分布清晰, 直至玻尔兹曼分布问世才在物理上得到较好地解释.

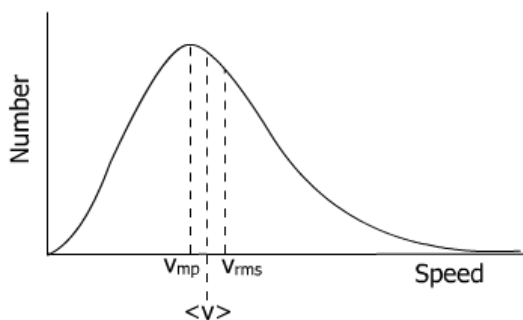
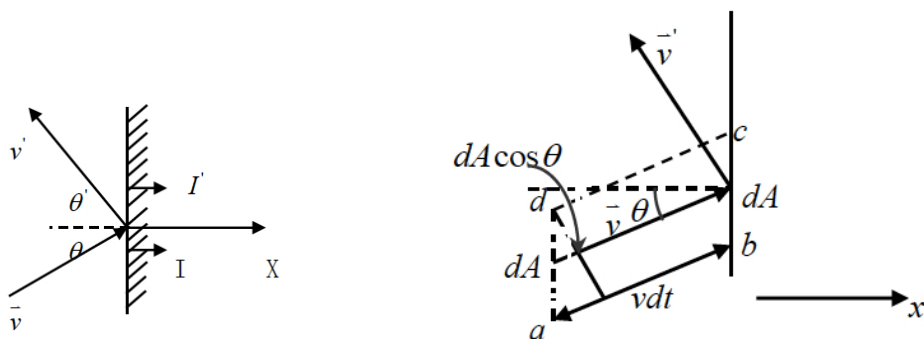


图 1.14.2:

图1.14.2表示 $\frac{1}{N} \frac{dN_v}{dv}$ 随 v 的变化曲线. 由曲线可见, 速度很小的粒子较少, 速度很大的粒子也少, 大量分布在 v_{mp} 附近. v_{mp} 为最概然速率 (most probable speed), 请读者自己求该极值点.

下面讨论理想气体的状态方程 $PV = nRT$. 气体对器壁的压强由分子碰撞造成, 将碰撞过程分解为两步, 第一步, $m\mathbf{v} \rightarrow 0$, 第二步, 从 $0 \rightarrow -m\mathbf{v}'$. 如图所示, 动量在 x 方向分量分别为 $mv_x = mv \cos \theta$, $mv_x' = mv' \cos \theta'$



在器壁上取一小块面积 dA , 在 dt 时间内打到器壁 dA 上的粒子必定在斜面柱体 $abcd$ 的体积内 (如图所示). 每一个打到器壁的分子给壁以冲量 $mv \cos \theta$. 落在该体积内的分子数为 $\frac{dN}{V} v \cos \theta dA dt$, 它们对器壁产生的总冲量为

$$dI = \frac{dN}{V} m v^2 \cos^2 \theta dA dt,$$

产生的压力为:

$$dF = \frac{dN}{V} m v^2 \cos^2 \theta dA = \frac{dN}{V} m v_x^2.$$

第一步打到壁上的压强:

$$\begin{aligned} P_1 &= \int \frac{dN}{V} m v_x^2, \quad (\text{式中 } V \text{ 为容器体积}) \\ &= \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi}{m\beta} \right)^{-3/2} \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_0^{\infty} e^{-\frac{m\beta}{2} v^2} m v_x^2 dv_x \\ &= \frac{1}{2} \frac{N}{V} m \langle v_x^2 \rangle. \end{aligned}$$

第二步分子从器壁弹回来造成对壁的压强 P_2 , 完全类似以上过程 (差别仅在于 x 方向对积分限为从 $-\infty$ 到 0).

$$P_2 = \frac{1}{2} \frac{N}{V} m \langle v_x'^2 \rangle = \frac{1}{2} \frac{N}{V} m \langle v_x^2 \rangle.$$

总压强

$$P = P_1 + P_2 = \frac{N}{V} m \langle v_x^2 \rangle = nm \langle v_x^2 \rangle,$$

式中 n 为气体分子数密度. 因为 $\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$ 而 x, y, z 方向等价, 故 $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$. 而速度平方的平均值:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\int v^2 dN_v}{N} = \frac{3}{m\beta}.$$

动能的平均值为

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \langle \varepsilon \rangle$$

即

$$\langle v_x \rangle^2 = \frac{2}{3m} \langle \varepsilon \rangle$$

由此得到

$$P = \frac{2}{3} n \cdot \langle \varepsilon \rangle = \frac{n}{\beta} = \frac{N}{V} \beta^{-1},$$

$$PV = N\beta^{-1}.$$

由前节已知 β 为温度 T 的函数, 因此上式自然地与经验公式 $pV = \nu RT$ 相对应:

$$\nu RT = N\beta^{-1}.$$

而 $N(\text{分子数}) = \nu(\text{摩尔数}) \times N_0(\text{每摩尔的分子数})$

$$\beta^{-1} = \frac{R}{N_0} T = kT,$$

其中

$$k = \frac{8.31 \text{ J/K} \cdot \text{mole}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mole}^{-1}} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}.$$

称为玻尔兹曼常数.

至此, 我们得出了:

1. 理想气体的状态方程 $pV = N\beta^{-1}$;
2. 得到具体的 β 与温度 T 关系: $\beta = \frac{1}{kT}$;
3. 气体分子的平均动能: $\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2\beta} = \frac{3}{2}kT$;
4. 气体分子的总动能 $E = N\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2}\nu RT$.

理想气体的内能只包括动能部分, 即为上式. 故理想气体的内能仅为温度的函数. 这是一个重要的结论.

1.15 费米分布和波色分布

在推导玻尔兹曼分布时, 我们给每个粒子编了号, 也就是假定粒子是可以分辨的. 按照量子力学, 全同粒子不能分辨, 考虑到这一点, 粒子在能级上的分布与玻尔兹曼分布不同. 这一节我们按照得到玻尔兹曼分布的相同思路, 求出全同粒子的分布.

按照量子力学, 首先, 全同粒子不可分辨, 其次, 粒子可以分为两类, 一类是费米子, 一类是玻色子. 费米子满足泡利不相容原理, 每个单粒子状态上最多只能有一个粒子, 而玻色子则不受此限制, 每个单粒子态上可以有任意多个粒子. 严格的理论应该从量子统计出发, 这里, 仅仅基于上述性质给出推导.

设想粒子处在一容器中, 具有单粒子能级 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$. 每个能级的简并度是 g_i , 对于边长为 L 的立方体盒子, 若取固定边界条件, 则单粒子能级为

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}, \quad \mathbf{k} = \frac{\pi}{L}(n_x, n_y, n_z).$$

前几个能级 (以 $\frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$ 为单位) 和对应的简并度为

能级编号	能级 ε	简并度 g
1	1	3
2	2	3
3	3	1
4	4	3
7	8	3
13	14	6
15	17	9
300	357	12
600	717	24
1000	1197	30
2000	2397	48
4000	4797	60
8000	9597	72
10000	11995	48
10001	11997	150
15000	17996	102

当能级比较高时, 简并度相应增大, 但增大并不是单调的, 在较高的能级, 也有简并度比较小的.

现在设想, 把 N 个粒子分配到各个能级上, 第一个能级分配 N_1 个, 第二个能级分配 N_2 个, 等等, 其分配的方式数只有一种, 这是因为所有粒子都是全同的, 交换任何二个粒子不产生新的分配方式. 对于费米子, 显然, $N_i \leq g_i$. 接下来, 考虑把 N_i 个粒子分配到 g_i 个状态上的方式数.

先考虑费米子, N_i 个粒子, 放到 g_i 个盒子里, 每个盒子最多放一个. 若粒子可以分辨, 则第一个粒子放入, 有 g_i 种方式, 第二个有 $g_i - 1$ 种方式, 总共 $g_i! / (g_i - N_i)!$ 种方式, 但粒子不可分辨, 所以上式还要除以 $N_i!$. 这样, N_i 个粒子分配到 g_i 个状态上的方式数是

$$W_i^F = \frac{g_i!}{(g_i - N_i)! N_i!}.$$

对于一种给定的 $\{N_i\}$, 总的分配方式数为

$$W^F = \prod_i \frac{g_i!}{(g_i - N_i)!N_i!}.$$

在约束条件下求极大. 这里, 我们假定 $g_i \gg 1$, $N_i \gg 1$, 以使用斯特林公式. 除了最低的若干能级外, $g_i \gg 1$ 基本上是成立的, 宏观系统的总粒子数 $N \sim 10^{23}$, 每个 N_i 也必须是大大数, 这个假设大体上是成立的, 但是, 确实应该有 $N_i \gg 1$ 或 $g_i \gg 1$ 不成立的一些能级, 这是接下来的推导中的一点瑕疵. 对 W^F 取对数并利用斯特林公式得到

$$\ln W^F = \sum_i (g_i \ln g_i - N_i \ln N_i - (g_i - N_i) \ln (g_i - N_i)).$$

在约束条件下求上式的极值, 由一阶变分为 0 得到

$$\frac{\partial \ln W^F}{\partial N_i} - \alpha - \beta \varepsilon_i = \ln \frac{g_i - N_i}{N_i} - \alpha - \beta \varepsilon_i = 0,$$

即

$$\frac{g_i - N_i}{N_i} = e^{\alpha + \beta \varepsilon_i},$$

解得

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1}.$$

α 和 β 由约束条件 $\sum_i N_i = N$ 和 $\sum_i \varepsilon_i N_i = E$ 确定. 实际上, 更重要的是这两个参数的物理意义, 与玻尔兹曼分布相同, 可以论证 $\beta = \frac{1}{kT}$. 而 $\alpha = -\frac{\mu}{kT}$, μ 是化学势.

再考虑波色子, N_i 个粒子, g_i 个盒子, 每个盒子内的粒子数不限, 求分配方式数. 解决这个问题一个巧妙的做法是, 设想盒子排成一排, 构成盒子的有 $g_i + 1$ 个隔板, 两端的两个固定, 中间有 $g_i - 1$ 个隔板, 把 N_i 个粒子放入两个固定的隔板之间, 这样, 在固定的两个隔板之间有 N_i 个粒子和 $g_i - 1$ 个隔板, 这 $N_i + g_i - 1$ 个物体的所有排列方式为 $N_i + g_i - 1$ 种, 但交换任意两个隔板对应的状态相同, 总共有 $(g_i - 1)!$ 种交换方式, 交换任意二个粒子对应的状态相同, 共有 $N_i!$ 种交换方式, 所以, 状态数是

$$W_i^{\text{BE}} = \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!}.$$

上标 **BE**表示 Bose -Einstein, 这个统计方法始于波色对光子的处理, 并由爱因斯坦推广到有质量的粒子.

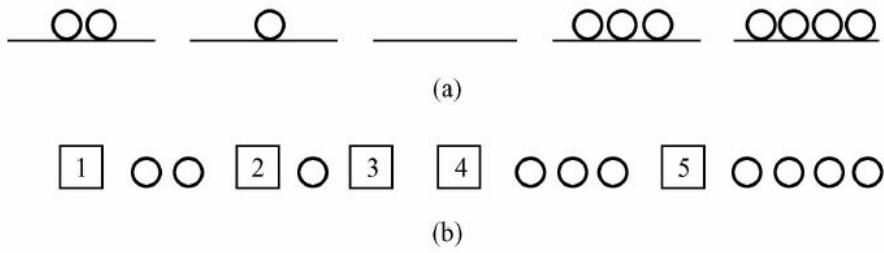


图 1.15.1:

对于一种给定的 $\{N_i\}$, 总的分配方式数为

$$W^{\text{BE}} = \prod_i \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!}.$$

在约束条件下求 $\ln W^{\text{BE}}$ 极大 (假定 $N_i \gg 1$, $g_i \gg 1$, 利用斯特林公式, 并略去 1)

$$\ln W^{\text{BE}} = \sum_i ((N_i + g_i) \ln(N_i + g_i) - N_i \ln N_i - g_i \ln g_i),$$

$$\frac{\partial \ln W^{\text{BE}}}{\partial N_i} - \alpha - \beta \varepsilon_i = \ln \frac{g_i + N_i}{N_i} - \alpha - \beta \varepsilon_i = 0,$$

$$\frac{g_i + N_i}{N_i} = e^{\alpha + \beta \varepsilon_i},$$

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1}.$$

α 和 β 由约束条件 $\sum_i N_i = N$ 和 $\sum_i \varepsilon_i N_i = E$ 确定. 与玻尔兹曼分布相同, 可以论证 $\beta = \frac{1}{kT}$. 而 $\alpha = -\frac{\mu}{kT}$, μ 是化学势.

在得到了费米分布和波色分布后, 我们再来考察玻尔兹曼分布与费米分布和波色分布之间的关系. 前面已经得到, 粒子可分辨时,

$$W^{\text{B}} = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}.$$

如果 $N_i \ll g_i$, 量子效应变得很不重要, 此时

$$\begin{aligned} \frac{g_i!}{(g_i - N_i)!} &= g_i(g_i - 1) \cdots (g_i - N_i + 1) \\ &= g_i^{N_i} \left(1 - \frac{1}{g_i}\right) \left(1 - \frac{2}{g_i}\right) \cdots \left(1 - \frac{N_i - 1}{g_i}\right) \xrightarrow{N_i/g_i \ll 1} g_i^{N_i}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{(g_i + N_i - 1)!}{(g_i - 1)!} &= (g_i + N_i - 1)(g_i + N_i - 2) \cdots g_i \\ &= g_i^{N_i} \left(1 + \frac{1}{g_i}\right) \left(1 + \frac{2}{g_i}\right) \cdots \left(1 + \frac{N_i - 1}{g_i}\right) \xrightarrow{N_i/g_i \ll 1} g_i^{N_i}. \end{aligned}$$

这样就有

$$W^F = W^{BE} = \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} = \frac{1}{N!} W^B.$$

即费米气体和波色气体的微观状态数在经典极限下, 趋于经典气体的微观状态数除以 $N!$, 这个 $N!$ 因子显然就来源于所有粒子全同导致的交换对称. 所以, 在经典极限下, 全同这个量子的性质将保留下来. 这个因子, 吉布斯为了解决混合熵的问题已经在量子力学之前引入, 这里从量子力学引入更为自然. 但是, 对于这个全同的因子, 实际上有更为深刻的含义, 我们在后续适当时候将会讨论这个问题.

从玻尔兹曼, 费米, 波色分布出发, 可以进一步讨论系统的各种热力学性质. 但是, 这些分布仅仅限于近独立粒子系统 (粒子之间的相互作用几乎可以忽略的系统). 在建立了统计力学的一般理论后, 我们将把这些结果作为特例推导出来, 同时利用与热力学联系的一般理论来处理这些问题.

1.16 玻尔兹曼分布的应用

这一节讨论几个玻尔兹曼分布应用的例子.

例题 1.7. Barometer formula (气压计公式)

解:

在山顶上或高原上, 会发现水煮沸不需 100°C , 沸点低于 100°C 的原因是水的沸点随大气压而变, 而大气压随高度增加而降低.

气体在地球的引力场中, 分子能量中有重力势能. 取海平面为势能零点. 则

$$\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2 + mgz$$

按玻尔兹曼分布, 速度在 $v_x \rightarrow v_x + dv_x$, $v_y \rightarrow v_y + dv_y$, $v_z \rightarrow v_z + dv_z$, 位置在 $x \rightarrow x + dx$, $y \rightarrow y + dy$, $z \rightarrow z + dz$ 范围内的粒子数为

$$dN = \frac{N}{Z} e^{-\frac{g}{2}mv^2 - \beta mgz} dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$

从上式可以得出空气压力随 z 的变化. 前面没有考虑势能 mgz 时, 已经由麦克斯韦分布得出气体压强

$$P = \frac{1}{3}n \cdot m \langle v^2 \rangle$$

其中 n 为气体数密度. 若考虑 mgz , 在固定的高度 z 时, 按类似方法可以得到:

$$P(z) = \frac{1}{3}n(z) \cdot m\langle v^2 \rangle$$

注意, 这里假定不同高度 z 的温度 T 相同, 故分子速度分布相同, 仅密度随 z 而改变.

$$n(z) \sim e^{-\beta mgz}$$

设 $n(z) = ce^{-\beta mgz}$, 则海平面处气体分子密度为 $n_0 = n(0) = c$, 故

$$n(z) = n_0 e^{-\beta mgz}$$

所以

$$P(z) = \frac{1}{3}n_0 e^{-\beta mgz} \cdot \langle mv^2 \rangle = n_0 e^{-\beta mgz} (kT) = P_0 e^{-\beta mgz} \quad (1.16.1)$$

这就是气压计公式.

因为不同的气体分子质量不同, 例如氧为 32u , 氢为 2u , 氧分子质量为氢分子质量的 16 倍, 同样质量的气体中氢的分子数比氧多. 如果欲求两种气体密度相同的高度, 则 $n_{\text{O}_2}(z') = n_{\text{H}_2}(z)$

$$n_0 e^{-\beta m_{\text{H}_2} g z} = n_0 e^{-\beta \cdot 16 m_{\text{H}_2} g z'}$$

即

$$z > z'$$

可见质量越大的分子分布在高度低的地方越多, 有点像重的东西沉在下面, 轻的东西浮在上面. 这是由玻尔兹曼分布决定的. 质量大的分子倾向于势能相对低的地方, 也是离心机工作原理. 惯性离心力的势能是 $-\frac{m}{2}\omega^2 r^2$, r 越大势能越低. 重的分子趋向于势能低的地方, 集中到 r 大的位置, 这样离心机就能把不同质量的分子分离开来.

例题 1.8. 固体分子振动能量

解:

固体中, 每个分子 (或原子) 有确定的平衡位置, 并围绕平衡位置做振动. 取分子的平衡位置为原点, 若分子在平衡位置附近的振动较小, 距平衡位置较近, 一个分子的势能函数可以近似表示为抛物线. 于是分子总能量

$$\epsilon = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}kr^2$$

按玻尔兹曼分布公式, 分子速度在 $v_x \rightarrow v_x + dv_x$, $v_y \rightarrow v_y + dv_y$, $v_z \rightarrow v_z + dv_z$, 位置在 $x \rightarrow x + dx$, $y \rightarrow y + dy$, $z \rightarrow z + dz$ 范围的概率

$$\begin{aligned} dP &= \frac{dN}{N} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\beta}{2}mv^2 - \frac{\beta}{2}kr^2} dv_x dv_y dv_z dx dy dz \\ &= \frac{1}{Z} e^{-\frac{\beta}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) - \frac{\beta}{2}k(x^2 + y^2 + z^2)} dv_x dv_y dv_z dx dy dz \end{aligned}$$

能量平均值:

$$\langle \varepsilon \rangle = \int \left(\frac{m}{2}v^2 + \frac{1}{2}kr^2 \right) dP = \frac{3}{2}kT + \frac{3}{2}kT = 3kT$$

例题 1.9. 气体分子的转动能量

解:

多原子分子可以绕对称轴 x 轴转, 或绕对称轴 y 轴转, 甚至可以绕 3 个轴旋转, 例如 NH_3 分子. 其能量为

$$\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2(3)} I_i \omega_i^2 \quad (1.16.2)$$

当然也有的分子无转动, 例如氦分子 (即氦原子). 分子有转动时

$$dN = \frac{N}{Z} e^{-\frac{\beta}{2}mv^2 - \frac{1}{2}\beta \sum_i I_i \omega_i^2} dv_x dv_y dv_z \prod_i d\omega_i$$

为速度在 $v_x \rightarrow v_x + dv_x$, $v_y \rightarrow v_y + dv_y$, $v_z \rightarrow v_z + dv_z$, 角速度在 $\omega_1 \rightarrow \omega_1 + d\omega_1$, $\omega_2 \rightarrow \omega_2 + d\omega_2 \cdots$ 范围内的分子数. 容易看出:

$$\left\langle \frac{1}{2}I\omega_i^2 \right\rangle = \left\langle \frac{m}{2}v_x^2 \right\rangle = \frac{1}{2}kT$$

由前两个例题, 固体分子包括振动能量为

$$\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}kr^2$$

气体分子计及转动能量为

$$\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2} \sum_i I_i \omega_i^2$$

从形式上看 ε 均为二次项求和

$$\varepsilon = \sum_{\alpha=1}^f \frac{1}{2}k_{\alpha}Q_{\alpha}^2$$

则系统能量的平均值

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{f}{2} kT$$

这个结果为能量均分原理. 其中 f 为相空间坐标数. 所谓相空间就是原子、分子为确定其运动状态所需的坐标组成的空间. 能量均分原理也可以直观地表述为能量中每个变量的平方项的平均值为 $\frac{1}{2}kT$.

例题 1.10. 电介质和顺磁介质

解: 极化分子对电场的响应可以近似为电偶极矩 $\mathbf{p} = ql$ 的响应. 如果处在外电场 \mathbf{E} 中, 势能为

$$U = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E} = -pE \cos \theta \quad (1.16.3)$$

相应地, 若一磁矩在外磁场中, 势能是

$$U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = -\mu H \cos \theta \quad (1.16.4)$$

式中 $\boldsymbol{\mu}$ 为磁矩, 其定义与电偶极矩类似. 由 (1.16.3) 及 (1.16.4) 式可见外场使电 (磁) 偶极子方向倾向于与外场方向一致: $\theta = 0$ 时, $U = -pE \cos \theta$ 极小. 设外场在 z 方向, 则按玻尔兹曼 (Boltzmann) 公式, 偶极矩在相对外场方向 θ, φ 方位的分子数为:

$$dN = \frac{N}{Z} e^{\beta p E \cos \theta} \sin \theta d\theta d\varphi$$

下面来求电极化强度 (Polarization). 每单位体积总电偶极矩

$$P = n \langle p_z \rangle, \quad n \text{ (为单位体积分子数)}$$

先求配分函数, 由

$$N = \int dN = \frac{N}{Z} \int e^{\beta p E \cos \theta} (-d \cos \theta) d\varphi = \frac{N}{Z} \frac{4\pi}{\beta p E} \sinh(\beta p E)$$

得到

$$Z = \frac{4\pi \sinh(\beta p E)}{\beta p E}$$

若讨论的是磁介质, 可将 p, E 改为 μ, H , 余均同. 于是玻尔兹曼公式为

$$dN = \frac{N}{4\pi \sinh(\beta p E)} e^{\beta p E \cos \theta} \sin \theta d\theta d\varphi$$

现在可以求 $\langle p_z \rangle$:

$$\langle p_z \rangle = \frac{1}{N} \int P \cos \theta dN = \frac{1}{4\pi \sinh(\beta p E)} \int p \cos \theta e^{\beta p E \cos \theta} (-d \cos \theta) d\varphi$$

上述积分有两种做法, 一种方法即通常的分部积分法. 另一种方法是: 令积分

$$I = \frac{1}{E} \frac{d}{d\beta} \int e^{\beta p E \cos \theta} (-d \cos \theta) = \frac{1}{E} \frac{d}{d\beta} I'$$

(上面 φ 部分可单独积出, 不考虑) 而 I' 在求 $N(Z)$ 时已做过. 将结果代入 $\langle p_z \rangle$, 得到:

$$\langle p_z \rangle = p \left[\coth(\beta p E) - \frac{1}{\beta p E} \right]$$

$$P = n \cdot \langle p_z \rangle = np \left[\coth(\beta p E) - \frac{1}{\beta p E} \right]$$

类似的, 对于顺磁介质, 每单位体积总磁矩

$$M = n\mu \left[\coth(\beta\mu H) - \frac{1}{\beta\mu H} \right] \quad (1.16.5)$$

上式方括号中的函数叫做朗之万函数 [Langevin function]. 上述即朗之万的顺磁介质 (电介质) 理论. 下面我们来看函数 $L(x) = \coth x - \frac{1}{x}$ 的形状. 从双曲余切函数 $\coth x$ 入手, 其特性为

$$\begin{aligned} x \rightarrow 0, \quad \coth x &\rightarrow \frac{1}{x} + \frac{x}{3} \\ x \rightarrow \infty, \quad \coth x &\rightarrow 1 \end{aligned}$$

故

$$\begin{aligned} x \rightarrow 0, \quad L(x) &\rightarrow \frac{x}{3} \rightarrow 0 \\ x \rightarrow \infty, \quad L(x) &\rightarrow 1 - \frac{1}{x} \rightarrow 1 \end{aligned}$$

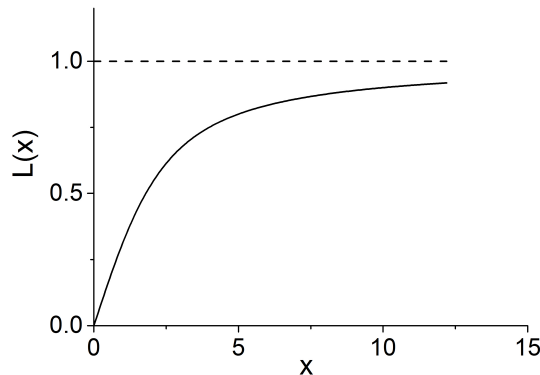


图 1.16.1: 朗之万函数

函数曲线如图1.16.1所示. 由此可见, 当温度很低或 (电) 磁场很强时, 即 x 很大时

$$\langle p_z \rangle \approx p, \quad T \rightarrow 0 \text{ 或 } E \text{ 很大时}$$

而当温度 T (β) 一定且 H (E) 很低时, 即 x 很小

$$\begin{aligned} P &\approx \frac{np^2}{3} \beta E \\ M &\approx \frac{n\mu^2}{3} \beta H \end{aligned} \quad (1.16.6)$$

$$\begin{aligned} \text{电极化率 } \chi_E &= \frac{P}{E} = \frac{np^2}{3kT} \\ \text{磁极化率 } \chi &= \frac{M}{H} = \frac{n\mu^2}{3kT} \end{aligned} \quad (1.16.7)$$

上式表明, 在电 (磁) 场不太强时电 (磁) 极化率与温度成反比. 在朗之万之前, 居里在实验中已发现此规律, 故称之为居里定律.

现在发现很多磁介质的磁化率服从下列广义的居里定律

$$\chi = \frac{c}{T + \Delta}$$

磁介质有的与磁化率朗之万公式符合很好, 有的相差较小, 也有相差较大者. 为什么相差较大? 原因是未考虑偶极矩之间相互作用, 只考虑了外场对极矩作用. 若计及互作用则有影响, 就可以解释.

例题 1.11. 固体中的缺陷分布 (肖特基 (Shottky) 缺陷)

解: 在晶体中, 由于热扰动, 个别原子可以积累足够的能量而离开晶格位置, 形成一种空位式点缺陷, 这种缺陷成为肖特基缺陷. 我们来分析肖特基缺陷的密度与温度的关系. 设产生一个缺陷的能量为 ε , 晶体中产生了 n 个缺陷, 缺陷的总能量为 $E = n\varepsilon$. 与晶体中的原子总数 N 相比, n 是一个很小的数目, 否则, 晶体就不可能存在了. 同时, 对于宏观大小的晶体来说, $n \gg 1$. n 个缺陷在 N 个个点上的分布数为

$$W(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \approx \left(\frac{N}{n}\right)^n e^{-n}$$

由玻尔兹曼分布, 出现 n 个缺陷的概率正比于

$$P(n) \propto W(n) e^{-\frac{n\varepsilon}{kT}} = \left(\frac{N}{n}\right)^n e^{n(1-\frac{\varepsilon}{kT})}$$

令

$$Z(\varepsilon) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{N}{n}\right)^n e^{n(1-\frac{\varepsilon}{kT})}$$

则, 缺陷的平均数为

$$\langle n \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} n \left(\frac{N}{n} \right)^n e^{n(1-\frac{\varepsilon}{kT})} = -kT \frac{\partial \ln Z}{\partial \varepsilon}$$

注意到 $P(n)$ 由两部分相乘得到, 一部分随 n 快速增加, 而另一部分随 n 快速衰减, 两者相乘, 会在某个 n 值附近形成一个宽度很小的峰值. 把对 n 的求和写成

$$Z(\varepsilon) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{n(1-\frac{\varepsilon}{kT} + \ln \frac{N}{n})}$$

设指数部分当 $n = n_0$ 时取极大, 为求得 n_0 , 指数部分对 n 求导并令其为 0, 得到

$$1 - \frac{\varepsilon}{kT} + \ln \frac{N}{n} - 1 = 0$$

解得

$$n_0 = Ne^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

把指数部分在 $n = n_0$ 展开至二阶项

$$n \left(1 - \frac{\varepsilon}{kT} + \ln \frac{N}{n} \right) = n_0 - \frac{1}{2n_0} (n - n_0)^2 + \dots$$

代入 Z 的表达式, 并把求和换成积分, 得到

$$Z = e^{n_0} \sqrt{2\pi n_0} = \exp \left(Ne^{-\frac{\varepsilon}{kT}} + \frac{1}{2} \ln(2\pi N) - \frac{1}{2} \frac{\varepsilon}{kT} \right)$$

于是

$$\langle n \rangle = -kT \frac{\partial \ln Z}{\partial \varepsilon} = Ne^{-\frac{\varepsilon}{kT}} + \frac{1}{2} = Ne^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

上式最后一步略去了 $1/2$, 因其一般远小于前一项. 固体的结合能大致为平均每个原子电子伏的量级, 肖特基缺陷的形成能量大致为 $\varepsilon = 1 \text{ eV}$, 室温大致相当于 $\frac{1}{40} \text{ eV}$, 即 $\varepsilon/kT \sim 25$, $\frac{n}{N} \sim e^{-25} = 10^{-11}$, 所以常温下肖特基缺陷的密度非常低, 只有在温度较高时, 才有较多的肖特基缺陷出现.

1.17 附录: 斯特林公式

斯特林公式是统计物理中使用最多的数学公式之一, 依照精确程度, 这个公式可以写为

$$\ln N! = N \ln N - N \tag{1.17.1}$$

$$\ln N! = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N) \tag{1.17.2}$$

$$\ln N! = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N) + \frac{1}{12N} \quad (1.17.3)$$

$$\ln N! = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N) + \frac{1}{12N} - \frac{1}{360N^3} + \frac{1}{1260N^5} - \frac{1}{1680N^7} + \dots \quad (1.17.4)$$

对应的 $N!$ 的公式为

$$N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N \quad (1.17.5)$$

$$N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N \sqrt{2\pi N} \quad (1.17.6)$$

$$N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N \sqrt{2\pi N} \left(1 + \frac{1}{12N}\right) \quad (1.17.7)$$

$$N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N \sqrt{2\pi N} \left(1 + \frac{1}{12N} + \frac{1}{288N^2} - \frac{139}{51840N^3} - \frac{571}{2488320N^4} + \dots\right) \quad (1.17.8)$$

在统计物理中, 通常只需要计算 $N!$ 的对数, 而 N 的数量级是 10^{23} , 所以, 公式(1.17.1)的精度已经足够. 如果需要计算 $N!$, 则至少要应用公式(1.17.6).

斯特林公式的证明, 在流行的《高等数学》教材中似乎没有给出, 大概在高等数学课程中也不讲. 在《数学物理方法》课程中, 应该是在介绍 Γ 函数时给予证明, 或者是不加证明的给出结果. 例如, 在梁昆淼的《数学物理方法》第四版第 418 页, 给出了公式(1.17.1), (1.17.2)和(1.17.5), (1.17.6). 郭敦仁的《数学物理方法》第 142 页有公式(1.17.6)的证明. 吴崇试的《数学物理方法》第 194 页起证明了 Γ 函数的渐进展开公式, 给出了(1.17.4)式中的 $1/N$ 和 $1/N^2$ 项, 利用此结果, 可以得到(1.17.3)式. 在龚昇的《简明微积分》第四版第 454 页, 证明了如下公式

$$N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N \sqrt{2\pi N e^{\frac{\theta_N}{12N}}} \quad (1.17.9)$$

其中 $0 < \theta_N < 1$ 是一个与 N 有关的数. 王竹溪、郭敦仁的《特殊函数概论》的 3.12 和 3.13 节, 利用欧拉-麦克劳林级数, 给出了(1.17.4)的证明且得到了级数的一般项, 并由此得到级数(1.17.4)是不收敛的, 仅为渐进级数. 菲赫金哥尔茨的《微积分学教程》第二卷第 469 目, 用相同的方法得到了相同的结果.

这里, 参考 David Mermin 在 Am. J. Phys. 上的一篇文章, 试图用完全初等的方法和物理问题的启发, 推出这个公式.

$N!$ 可以做如下变形

$$N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots N \quad (1.17.10)$$

$$= \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{2}{3}\right)^2 \cdot \left(\frac{3}{4}\right)^3 \cdots \left(\frac{N-1}{N}\right)^{N-1} N^N \quad (1.17.11)$$

$$= \left(\frac{1}{2}\right)^{1+\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{2}{3}\right)^{2+\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{3}{4}\right)^{3+\frac{1}{2}} \cdots \left(\frac{N-1}{N}\right)^{N-1+\frac{1}{2}} N^{N+\frac{1}{2}} \quad (1.17.12)$$

(1.17.10), (1.17.11), (1.17.12)都是精确表示式. 式(1.17.11)和(1.17.12)可以继续变形为

$$\begin{aligned} N! &= \frac{1}{(1+1)^1} \cdot \frac{1}{(1+\frac{1}{2})^2} \cdot \frac{1}{(1+\frac{1}{3})^3} \cdots \frac{1}{(1+\frac{1}{N-1})^{N-1}} N^N \\ &= \frac{1}{(1+1)^{1+\frac{1}{2}}} \cdot \frac{1}{(1+\frac{1}{2})^{2+\frac{1}{2}}} \cdot \frac{1}{(1+\frac{1}{3})^{3+\frac{1}{2}}} \cdots \frac{1}{(1+\frac{1}{N-1})^{N-1+\frac{1}{2}}} N^{N+\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

即

$$N! = N^N \frac{1}{\prod_{j=1}^{N-1} \left(1 + \frac{1}{j}\right)^j} \quad (1.17.13)$$

$$= N^{N+\frac{1}{2}} \frac{1}{\prod_{j=1}^{N-1} \left(1 + \frac{1}{j}\right)^{j+\frac{1}{2}}} \quad (1.17.14)$$

当 $j \rightarrow \infty$ 时,

$$\lim_{j \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{j}\right)^j = \lim_{j \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{j}\right)^{j+\frac{1}{2}} = e$$

把每一个 $\left(1 + \frac{1}{j}\right)^j$ 和每一个 $\left(1 + \frac{1}{j}\right)^{j+\frac{1}{2}}$ 换为 e , 我们就得到了 $N!$ 的如下近似公式

$$N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N e \quad (1.17.15)$$

$$= \left(\frac{N}{e}\right)^N e\sqrt{N} \quad (1.17.16)$$

(1.17.16)是比(1.17.15)更好的近似. 这是因为, $\left(1 + \frac{1}{j}\right)^{j+\frac{1}{2}}$ 比 $\left(1 + \frac{1}{j}\right)^j$ 更接近于 e . 为了看清这一点, 我们对 $\frac{1}{j}$ 做泰勒展开.

$$\begin{aligned} \left(1 + \frac{1}{j}\right)^j &= e^{j \ln(1+\frac{1}{j})} = e^{1-\frac{1}{2j}+\frac{1}{3j^2}+\cdots} \\ &= e\left(1 - \frac{1}{2j} + \frac{7}{12j^2} + \cdots\right) \\ \left(1 + \frac{1}{j}\right)^{j+\frac{1}{2}} &= e^{(j+\frac{1}{2}) \ln(1+\frac{1}{j})} = e^{1+\frac{1}{12j^2}+\cdots} \\ &= e\left(1 + \frac{1}{12j^2} + \cdots\right) \end{aligned}$$

这里, 与前式相比, 第一阶修正项是 $\frac{1}{j^2}$, 而且系数又是一小量 $\frac{1}{12}$, 当 j 比较大时, 此修正项远小于前式的第一阶修正项 $\frac{1}{2j}$. 所以, 在把每一个 $\left(1 + \frac{1}{j}\right)^{j+\frac{1}{2}}$ 用 e 取代时, 带来的误

差更小一些. 接下来, 我们将使用(1.17.14), 把(1.17.16)作为最低阶近似, 以求得更好的近似表达式. (1.17.15)和(1.17.16)均为比(1.17.5)更好的近似式, 但比不上(1.17.6). 事实上, (1.17.16)已经非常接近(1.17.6)了, 这只要注意到 $e = 2.7$, 与 $\sqrt{2\pi} = 2.5$ 相差很小, 而(1.17.6)和(1.17.16)都有最重要的 \sqrt{N} 这一项. 现在, 把(1.17.14)式改写为

$$N! = \frac{N^{N+\frac{1}{2}} \prod_{j=N}^{\infty} \frac{(1+\frac{1}{j})^{j+\frac{1}{2}}}{e}}{e^{N-1} \prod_{j=1}^{\infty} \frac{(1+\frac{1}{j})^{j+\frac{1}{2}}}{e}}$$

上式分母是一常数, 我们把它记为 eC , 分子上的联乘与 N 有关, 我们把它记为 K_N , 即

$$\frac{1}{\sqrt{C}} = \frac{1}{e} \prod_{j=1}^{\infty} \frac{(1+\frac{1}{j})^{j+\frac{1}{2}}}{e}$$

$$K_N = \prod_{j=N}^{\infty} \frac{(1+\frac{1}{j})^{j+\frac{1}{2}}}{e}$$

利用这两个数 C 和 K_N ,

$$N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N \sqrt{CN} K_N \quad (1.17.17)$$

先看 K_N ,

$$\ln K_N = \sum_{j=N}^{\infty} \left[\left(j + \frac{1}{2}\right) \ln \left(1 + \frac{1}{j}\right) - 1 \right]$$

上式求和号中的表达式有一个隐含的对称性, 为看到这一点, 我们把它做一点改写

$$\left(j + \frac{1}{2}\right) \ln \left(1 + \frac{1}{j}\right) = \left(j + \frac{1}{2}\right) \ln \frac{j+1}{j} = \left(j + \frac{1}{2}\right) \ln \frac{(j+\frac{1}{2}) + \frac{1}{2}}{(j+\frac{1}{2}) - \frac{1}{2}}$$

上式在 $(j + \frac{1}{2})$ 换为 $-(j + \frac{1}{2})$ 时不变, 即为 $(j + \frac{1}{2})$ 的偶函数. 当 N 比较大时, $j \geq N$ 也比较大, 上式中求和号中对 $\frac{1}{(j+\frac{1}{2})}$ 展开, 得到

$$\ln K_N = \sum_{j=N}^{\infty} \left[\frac{1}{12 (j+\frac{1}{2})^2} + \frac{1}{80 (j+\frac{1}{2})^4} + \frac{1}{448 (j+\frac{1}{2})^6} + \frac{1}{2304 (j+\frac{1}{2})^8} + \dots \right] \quad (1.17.18)$$

因为对称性, 这个展开只有偶数项. 为估计 $\ln K_N$ 的值, 考虑积分

$$\int_N^{\infty} f(x) dx = \sum_{j=N}^{\infty} \int_j^{j+1} f(x) dx$$

把 $f(x)$ 在 $x = j + \frac{1}{2}$ 处展开

$$f(x) = f\left(j + \frac{1}{2}\right) + f'\left(j + \frac{1}{2}\right) \left(x - j - \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2} f''\left(j + \frac{1}{2}\right) \left(x - j - \frac{1}{2}\right)^2 + \dots$$

这样就有

$$\int_N^{\infty} f(x)dx = \sum_{j=N}^{\infty} f\left(j + \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{24}f''(j) + \frac{1}{1920}f^{(4)}\left(j + \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{322560}f^{(6)}\left(j + \frac{1}{2}\right) \cdots \quad (1.17.19)$$

把 $f(x) = \frac{1}{x^8}$ 代入(1.17.19)式, 得到

$$\sum_{j=N}^{\infty} \frac{1}{\left(j + \frac{1}{2}\right)^8} = \frac{1}{7N^7} + O\left(\frac{1}{N^9}\right)$$

把 $f(x) = \frac{1}{x^6}$ 代入(1.17.19)式, 得到

$$\frac{1}{5N^5} = \sum_{j=N}^{\infty} \frac{1}{\left(j + \frac{1}{2}\right)^6} + \frac{7}{4} \sum_{j=N}^{\infty} \frac{1}{\left(j + \frac{1}{2}\right)^8} + O\left(\frac{1}{N^7}\right)$$

即

$$\begin{aligned} \sum_{j=N}^{\infty} \frac{1}{\left(j + \frac{1}{2}\right)^6} &= \frac{1}{5N^5} - \frac{7}{4} \sum_{j=N}^{\infty} \frac{1}{\left(j + \frac{1}{2}\right)^8} + O\left(\frac{1}{N^9}\right) \\ &= \frac{1}{5N^5} - \frac{1}{4N^7} + O\left(\frac{1}{N^9}\right) \end{aligned}$$

把 $f(x) = \frac{1}{x^4}$ 代入(1.17.19)式, 得到

$$\frac{1}{3N^3} = \sum_{j=N}^{\infty} \frac{1}{\left(j + \frac{1}{2}\right)^4} + \frac{5}{6} \sum_{j=N}^{\infty} \frac{1}{\left(j + \frac{1}{2}\right)^6} + \frac{7}{16} \sum_{j=N}^{\infty} \frac{1}{\left(j + \frac{1}{2}\right)^8} + O\left(\frac{1}{N^9}\right)$$

由此得到

$$\begin{aligned} \sum_{j=N}^{\infty} \frac{1}{\left(j + \frac{1}{2}\right)^4} &= \frac{1}{3N^3} - \frac{5}{6} \sum_{j=N}^{\infty} \frac{1}{\left(j + \frac{1}{2}\right)^6} - \frac{7}{16} \sum_{j=N}^{\infty} \frac{1}{\left(j + \frac{1}{2}\right)^8} + O\left(\frac{1}{N^9}\right) \\ &= \frac{1}{3N^3} - \frac{1}{6N^5} + \frac{7}{48N^7} + O\left(\frac{1}{N^9}\right) \end{aligned}$$

把 $f(x) = \frac{1}{\left(x + \frac{1}{2}\right)^2}$ 代入(1.17.19)式, 得到

$$\frac{1}{N} = \sum_{j=N}^{\infty} \frac{1}{\left(j + \frac{1}{2}\right)^2} + \frac{1}{4} \sum_{j=N}^{\infty} \frac{1}{\left(j + \frac{1}{2}\right)^4} + \frac{1}{16} \sum_{j=N}^{\infty} \frac{1}{\left(j + \frac{1}{2}\right)^6} + \frac{1}{64} \sum_{j=N}^{\infty} \frac{1}{\left(j + \frac{1}{2}\right)^8} + O\left(\frac{1}{N^9}\right)$$

由此可得

$$\begin{aligned} \sum_{j=N}^{\infty} \frac{1}{\left(j + \frac{1}{2}\right)^2} &= \frac{1}{N} - \frac{1}{4} \sum_{j=N}^{\infty} \frac{1}{\left(j + \frac{1}{2}\right)^4} - \frac{1}{16} \sum_{j=N}^{\infty} \frac{1}{\left(j + \frac{1}{2}\right)^6} - \frac{1}{64} \sum_{j=N}^{\infty} \frac{1}{\left(j + \frac{1}{2}\right)^8} + O\left(\frac{1}{N^9}\right) \\ &= \frac{1}{N} - \frac{1}{12N^3} + \frac{7}{240N^5} - \frac{31}{1344N^7} + O\left(\frac{1}{N^9}\right) \end{aligned}$$

把上面的结果代入(1.17.18)式, 最后求得

$$\ln K_N = \frac{1}{12N} - \frac{1}{360N^3} + \frac{1}{1260N^5} - \frac{1}{1680N^7} + O\left(\frac{1}{N^9}\right)$$

现在确定常数 C , 利用沃利斯公式, 可以求得 $C = 2\pi$. 这里, 我们利用一个更加物理的方法来确定这个常数. 为此, 考虑如下问题, 如果有 N 个球 (假定 N 为偶数), 放到两个盒子里, 第一个盒子中放 N_1 个, 第二个盒子放 $N - N_1$ 个, 总共有多少种放法. 这个问题的结果是

$$W(N_1) = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}$$

当 $N_1 = \frac{N}{2}$ 时, 有最多的放法. 总的放法数为 2^N , 所以, 由 N_1 标志的放法的概率为

$$P(N_1) = \frac{N!}{2^N N_1!(N - N_1)!}$$

$$\sum_{N_1=0}^N p(N_1) = 1$$

当 N 非常大时, N_1 偏离 $\frac{N}{2}$ 较大的概率 $P(N_1)$ 非常小. 利用公式(1.17.17), 并取 $K_N = 1$, 得到

$$P(N_1) = \frac{1}{\sqrt{C}} e^{(N+\frac{1}{2}) \ln N - (N_1+\frac{1}{2}) \ln N_1 - (N-N_1+\frac{1}{2}) \ln(N-N_1) - N \ln 2}$$

把指数上的因子在其极大值 $N_1 = \frac{N}{2}$ 处展开到二阶得到

$$P(N_1) = \frac{2}{\sqrt{CN}} e^{-\frac{1}{2}(N+1)\left(\frac{2N_1}{N}-1\right)^2}$$

当 N 趋于无限大时, 归一化条件中的求和可以化为积分

$$1 = \sum_{N_1=0}^N p(N_1) = \int_0^N dN_1 p(N_1)$$

因 $N \rightarrow \infty$, $N+1$ 换为 N , 做变量变换,

$$x = \frac{2N_1}{\sqrt{N}} - \sqrt{N}$$

$$\int_0^N dN_1 p(N_1) = \sqrt{\frac{1}{C}} \int_{-\sqrt{N}}^{\sqrt{N}} dx e^{-\frac{1}{2}x^2}$$

在 $N \rightarrow \infty$ 时, 上面的积分成为

$$\sqrt{\frac{2\pi}{C}}$$

归一化条件要求上式为 1, 得到

$$C = 2\pi$$

综合上述诸结果, 得到

$$N! = \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N e^{\frac{1}{12N} - \frac{1}{360N^3} + \frac{1}{1260N^5} - \frac{1}{1680N^7} + O\left(\frac{1}{N^9}\right)}$$

对上式取对数

$$\ln N! = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N) + \frac{1}{12N} - \frac{1}{360N^3} + \frac{1}{1260N^5} - \frac{1}{1680N^7} + O\left(\frac{1}{N^9}\right)$$

为了对这些公式得精度有一个感觉, 我们给出若干数字, 括号内为相对精度的数量级.

$$n = 5$$

$$\ln n! = 4.7874917428$$

$$\text{公式(1.17.4)} = 4.7874917424 \quad (8 \times 10^{-11})$$

$$\text{公式(1.17.3)} = 4.7875 \quad (5 \times 10^{-6})$$

$$\text{公式(1.17.2)} = 4.77 \quad (3 \times 10^{-3})$$

$$\text{公式(1.17.1)} = 3.0 \quad (4 \times 10^{-1})$$

$$n! = 120$$

$$\text{公式(1.17.8)} = 119.99997 \quad (3 \times 10^{-7})$$

$$\text{公式(1.17.7)} = 119.99 \quad (1 \times 10^{-4})$$

$$\text{公式(1.17.6)} = 118 \quad (2 \times 10^{-2})$$

$$\text{公式(1.17.5)} = 21 \quad (1 \times 10^0)$$

$$n = 10$$

$$\ln n! = 15.104412573076$$

$$\text{公式(1.17.4)} = 15.104412573075 \quad (5 \times 10^{-14})$$

$$\text{公式(1.17.3)} = 15.104415 \quad (2 \times 10^{-7})$$

$$\text{公式(1.17.2)} = 15.096 \quad (5 \times 10^{-4})$$

$$\text{公式(1.17.1)} = 13.0 \quad (1 \times 10^{-1})$$

$$n! = 3628800$$

$$\text{公式(1.17.8)} = 3.62879997 \times 10^6 \quad (1 \times 10^{-8})$$

$$\text{公式(1.17.7)} = 3.6287 \times 10^6 \quad (3 \times 10^{-5})$$

$$\text{公式(1.17.6)} = 3.60 \times 10^6 \quad (1 \times 10^{-2})$$

$$\text{公式(1.17.5)} = 0.45 \times 10^6 \quad (1 \times 10^0)$$

$$n = 100$$

$$\ln n! = 363.739375555563490144080$$

$$\text{公式(1.17.4)} = 363.739375555563490144079 \quad (2 \times 10^{-24})$$

$$\text{公式(1.17.3)} = 363.739375558 \quad (8 \times 10^{-12})$$

$$\text{公式(1.17.2)} = 363.738 \quad (2 \times 10^{-6})$$

$$\text{公式(1.17.1)} = 360.5 \quad (9 \times 10^{-3})$$

$$n! = 9.33262154 \times 10^{157}$$

$$\text{公式(1.17.8)} = 9.3326216 \times 10^{157} \quad (1 \times 10^{-8})$$

$$\text{公式(1.17.7)} = 9.332618 \times 10^{157} \quad (3 \times 10^{-7})$$

$$\text{公式(1.17.6)} = 9.32 \times 10^{157} \quad (1 \times 10^{-3})$$

$$\text{公式(1.17.5)} = 0.37 \times 10^{157} \quad (1 \times 10^0)$$

$$n = 10^5$$

$$\ln n! = 1.051299221899121865129278108206110855249344523148121381 \times 10^6$$

$$\text{公式(1.17.4)} = 1.051299221899121865129278108206110855249344523148121380 \times 10^6 \quad (8 \times 10^{-55})$$

$$\text{公式(1.17.3)} = 1.051299221899121865129280 \times 10^6 \quad (3 \times 10^{-24})$$

$$\text{公式(1.17.2)} = 1.051299221898 \times 10^6 \quad (8 \times 10^{-12})$$

$$\text{公式(1.17.1)} = 1.051293 \times 10^6 \quad (6 \times 10^{-6})$$

$$n! = 2.824229 \times 10^{45673}$$

$$\text{公式(1.17.8)} = 2.82425 \times 10^{45673} \quad (1 \times 10^{-5})$$

$$\text{公式(1.17.7)} = 2.82425 \times 10^{45673} \quad (1 \times 10^{-5})$$

$$\text{公式(1.17.6)} = 2.82425 \times 10^{45673} \quad (1 \times 10^{-5})$$

$$\text{公式(1.17.5)} = 3.6 \times 10^{45670} \quad (1 \times 10^0)$$

1.18 习题

1. 分别对于一维, 二维和三维无限深方势阱, 求出其前几个 (5-10 个) 能级的简并度 (即相同能级对应的状态数) 和能量态密度.
2. 分别利用固定边界条件和周期性边界条件计算一维, 二维和三维单粒子处于硬盒子内运动时的态密度.

3. 一维简谐振子的能级为

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

试由此计算其态密度.

4. 光子的能量和波矢 \mathbf{k} 之间的关系为 $\varepsilon = \hbar ck$, 这里 \hbar 是普朗克常数, c 为光速. 计算光子处于体积 $V = L^3$ 内时的态密度.
5. 相对论粒子的能量和动量的关系是

$$\varepsilon = \sqrt{m^2 c^4 + c^2 p^2}$$

若粒子处于 $V = L^3$ 的盒子内, 由周期性边界条件, 动量可取值

$$\mathbf{p} = \frac{\hbar 2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z)$$

计算相对论粒子的态密度. 试讨论非相对论极限 ($p \ll mc$) 和极端相对论极限 ($p \gg mc$) 的结果.

6. 解定态薛定谔方程, 三维简谐振子的能级为

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2}\right) \hbar\omega, \quad n_x = 0, 1, 2, \dots; n_y = 0, 1, 2, \dots; n_z = 0, 1, 2, \dots$$

试求出前几个能级的简并度和其态密度.

7. 对于宏观系统, 可以取系统为体积 $V = L^3$ 的立方体, 则单粒子态可以用 $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z)$ 来标志.

(1), 试证明, 对于单粒子态的求和可以写成积分形式

$$\sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k f(\mathbf{k})$$

(2), 若单粒子能级为 $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, 且 $f(\mathbf{k}) = f(k)$ 只于 k 的大小有关, 则上述积分可以进一步简化为对能量的积分 $\int D(\varepsilon) d\varepsilon f(\varepsilon)$, 试计算态密度 $D(\varepsilon)$.

(3), 在极端相对论情形下, 单粒子能级 $\varepsilon = \hbar ck$, 其中 c 为光速, 请重复 2 的计算.

8. 在对粒子做经典描述时, 认为粒子的状态由 (\mathbf{r}, \mathbf{p}) 给定, 考虑到量子修正, 可以认为一个状态占据相空间的 h^3 体积, 这里 h 是普朗克常量, 于是, 相空间一个体积元 $d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p}$ 中包含的状态数为

$$d\mu = \frac{d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p}}{h^3}$$

设系统的哈密顿量为 $H(\mathbf{r}, \mathbf{p})$, 试证明态密度 $D(\varepsilon)$ 可以写为

$$D(\varepsilon) = \frac{d\mu}{d\varepsilon} = \frac{1}{h^3} \int \delta(\varepsilon - H(\mathbf{r}, \mathbf{p})) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p}$$

利用这个公式, 试计算相对论粒子的态密度. (相对论粒子的哈密顿量 $H = \sqrt{c^2 p^2 + m^2 c^4}$), 这里 c 为光速, m 是粒子的质量. 分别给出极端相对论极限 ($m \rightarrow 0$) 和非相对论极限 ($p \ll mc$) 情形下的极限结果.

9. 证明如下积分公式

$$I_n \equiv \int_0^\infty x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdots (2n-1)}{2^{n+1} a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$I_0 = \int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

10. 计算如下积分

$$\int_0^\infty \frac{x}{e^x + 1} dx$$

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

11. 给出如下积分的结果

$$\int_{\sum_{i=1}^n x_i^2 \leq 1} dx_1 dx_2 \cdots dx_n$$

并对 $n = 1, 2, 3$ 验证其正确性.

12. 若三个变量 x, y, z 满足方程 $f(x, y, z) = 0$, 试证明

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

以及

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$$

这里的下标指明求导数时保持不变的变量.

13. 有四个变量 x, y, z, u , 满足方程 $f(x, y, u) = 0, g(y, z, u) = 0$, 试证明

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u + \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_y \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_z$$

14. * 考虑一谐振子, 其哈密顿量为

$$H = \frac{1}{2} p^2 + \frac{1}{2} q^2 = \frac{1}{2} (\mathbf{x} \cdot \mathbf{x})$$

证明任意一条能量为 E 的相空间的轨迹 $x(t)$, 在等能面 $\Gamma(E)$ 各个区域出现的平均时间相等.

15. * 考虑两个线性耦合的谐振子,

$$H = \frac{1}{2}(p_1^2 + p_2^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_1^2 q_2^2)$$

根据正则坐标的初始相位和幅值写出相空间迹线 $x = (p_1, p_2, q_1, q_2)$. 证明在等能面上存在任何迹线 $x(t)$ 都不能到达的区域.

16. 由内能 E 出发, 可以定义其它热力学势如下

亥姆霍茨自由能	$F = E - TS$
吉布斯自由能	$G = F + PV$
焓	$H = E + PV$
广势函数	$\Omega_G = F - \mu N$

等, 其微分分别是

$$\begin{aligned} dE &= TdS - PdV + \mu dN \\ dF &= -SdT - PdV + \mu dN \\ dH &= TdS + VdP + \mu dN \\ dG &= -SdT + VdP + \mu dN \\ d\Omega_G &= -SdT - PdV - Nd\mu \end{aligned}$$

在热力学极限下 (宏观物体), 热力学势 E, H, F, G, Ω_G 以及 S, V, N 都是广延量, 而 P, T, μ 是强度量. 由此可以得到所谓 Gibbs-Duheim 关系:

$$E = TS - PV + \mu N$$

由此可进一步得到

$$G = \mu N \quad \Omega_G = -PV$$

(1), 试证明 Gibbs-Duheim 关系并得到关于 G 和 Ω_G 的结果.

(2), 试直接由广延量的性质出发, 证明

$$G = \mu N \quad \Omega_G = -PV$$

17. 试证明

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} = -\frac{V^2}{N^2} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,N}$$

18. 设有一系统, 其内能 E , 熵 S , 粒子数 N , 和体积 V 之间满足如下方程:

$$E = \text{const } N \left(\frac{N}{V} \right)^d \exp \left[\frac{dS}{Nk_B} \right]$$

(a) 证明对于任意 d , 该系统满足理想气体定律, .

(b) 求出绝热方程 $PV^\gamma = \text{const}$ 中的系数 γ , 以及系统的摩尔热容量 C_P 和 C_V .

19. 把 N 个完全相同的球放入 g 个盒子, $N < g$, 如果每个盒子里最多可以放入一个球, 试求有多少种方式.

20. 把 N 个完全相同的球放入 g 个盒子, 如果每个盒子里放入球的数目不受限制, 试求有多少种方式.

21. 试由 Maxwell 分布计算平均速率 $\langle v \rangle$, 最可概速率 v_{mp} , 方均根速率 $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$.

22. 把 N 个可分辨的球放入两个盒子, 每一种放法作为一个微观状态.

(a), 证明总的微观状态数为 $\Omega = 2^N$. 如果 $N = 4$, 列出每一种微观状态.

(b), 若在一个盒子放入 N_1 个球, 另一个放入 $N - N_1$ 个球, 求出其微观状态数 $\Omega(N_1)$, 并证明

$$\sum_{N_1=0}^N \Omega(N_1) = \Omega = 2^N$$

(c), 设 $N \gg 1$, 求出使 $\Omega(N_1)$ 取极大的 $N_1 = \bar{N}_1$.

(d), 分别对于 $N = 10$, $N = 100$, $N = 10000$, 计算 $\bar{N}_1 - \Delta \leq N_1 \leq \bar{N}_1 + \Delta$ 范围内的微观状态数与总微观状态数之比. Δ 可选为 $0.1\bar{N}$.

(e), 如果 $N = 2 \times 10^{23}$, $\Delta = 10^{-10}\bar{N}_1$, 试计算 $\bar{N}_1 - \Delta \leq N_1 \leq \bar{N}_1 + \Delta$ 范围内的微观状态数与总微观状态数之比.

第二章 系综理论及其初步应用：经典统计

2.1 统计系综

目前,关于平衡态统计物理,主流的看法是建立在一个假定之上的,这个假定就是等概率假定.为了说清楚这个假定,需要做一些准备工作.建立这个假定的基础是统计系综,关于这一点,作者本人实际上并不完全认可.这一章我们将逐步为此做准备,并最终给出统计系综理论.在此过程中,我们将在表述和论证的同时,给出作者本人的看法.

统计物理研究的对象是由大数粒子构成的宏观系统.粒子数 N 很大,是一个趋于无穷大的数,这一点在后面的推导和论证中将反复用到.对于一个宏观系统,我们能够测量的,往往是其宏观的物理量,而且测量也不是瞬时完成,总会有一段测量的时间间隔.无论被测物体是处于平衡还是非平衡状态,测量总是要持续一段时间的.为了得到较为确切的测量结果,待测性质在这个测量的时间间隔内的变化应该很小,以致于可以视为不变,否则,测量就没有意义.

我们用一个简单例子说明这一点.设想在带有刻度的量杯里倒满水,我们希望测量水的温度和体积.如果测量的时间间隔是几秒,依据常识,我们能够得到确切的温度和确切的体积.尽管严格说来,在几秒钟的时间内,温度和体积都发生了微小变化,更严格一点,因为温度是个平衡态的概念,所以,这杯水的温度并没有定义.这样,就带出来了另一个问题,如何定义热平衡态?

当测量一个宏观系统的某个宏观物理量时,例如测量过程在时间间隔 $t_0 < t < t_0 + \tau$ 内完成,其中 τ 是一个宏观短而微观长的时间间隔.所谓宏观短,是指在这个时间间隔内,系统的宏观物理量还没有发生任何可观测的变化;所谓微观长,是说从微观角度看,在该时间间隔内,系统的微观运动状态已经发生了很大的变化.对于经典体系,表明系统的代表点已经在相空间中有了很大的移动.如果我们要测量的宏观物理量的微观

对应为 $A(q, p)$, 宏观量的测量值实际上是这一段时间中微观量 $A(q, p)$ 的平均值

$$\overline{A(t)} = \frac{1}{\tau} \int_t^{t+\tau} dt A(q(t), p(t)) \quad (2.1.1)$$

这个表达式虽然物理意义十分明确, 但是实际上并不能给出任何有意义的结论. 原因非常简单, 对于一个由 10^{23} 个分子构成的宏观系统, 要计算出它的相轨道几乎是完全不可能的. 为此, 可以把上面的平均问题换为另一个等价的问题. 如果跟随系统的相轨道, 在一个微观上足够长的时间内, 系统的相轨道有足够的长度, 可以每隔一个微观的小的时间间隔 Δt 在相轨道上取一个点, 作为系统在这一个小的时间间隔上所处状态的代表. 对于每一个这样的点, 我们想象克隆一个系统, 并且使此系统处于该相点对应的微观状态. 这样就可以想象制造出很多个系统, 这些系统的宏观约束条件是完全一样的, 但微观状态不同. 这样的—个系统的集合可以称为系综. 如果这里描述的构造在实际上可行, 在构造系综的同时也就得到了系综中各个系统处于一个给定的微观状态附近的概率. 这一概率可以用一个概率密度 $\rho(q, p)$ 来表示, 如果把 $\rho(q, p)$ 作为初始概率密度, 并让其随时间演化, 则可以得到 t 时刻的概率密度 $\rho(q, p, t)$. 它的物理意义是: $\rho(q, p, t) dpdq$ 代表在时刻 t , 相空间中的点 (q, p) 附近的相体积元 $dpdq$ 内系统代表点出现的概率. 概率应归一化, 即:

$$\int \frac{dpdq}{N!h^{3N}} \rho(p, q, t) = 1$$

引进了系综的概念和系综中系统的分布 $\rho(q, p, t)$, 物理量的平均值可以写为

$$\langle A(t) \rangle = \int \rho(q, p, t) A(q, p) \frac{dpdq}{N!h^{3N}} \quad (2.1.2)$$

上式中的 $N!$ 来源于全同粒子的交换不产生新的状态, h^{3N} 来源于每个微观状态需占据 h^{3N} 这样一个“体积”. 这两个因子均来源于量子效应.

这样, 在每一个瞬时 t , 有大量 (M) 个系统, 这些系统处于完全相同的宏观条件下, 各自处于不同的微观状态, 并按照动力学方程随时间演化.

随着时间的演化, 相点各自分别在自己的相轨道上运动. 沿着任一相轨道, 相点的密度不随时间变化, 即 $\rho(p, q, t)$ 满足刘维定理.

$$\frac{d\rho}{dt} = 0$$

上述定理可以从系综的定义加上哈密顿正则运动方程加以证明, 由于总的相点数目是守恒的, 把相点的运动看作是粒子流在相空间的流动, 则连续性方程成立, 即

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (2.1.3)$$

这里

$$v_{\alpha} = \begin{cases} \dot{q}_{\alpha}, & \alpha = 1, 2, \dots, 3N \\ \dot{p}_{\alpha-3N}, & \alpha = 3N + 1, 3N + 2, \dots, 6N \end{cases}$$

考虑相空间的一个闭合区域, 其中相点减少数是 $-\frac{\partial}{\partial t} \int_{\omega} \rho dV_P$, 流出的相点数为 $\oint_s \rho \mathbf{v} \cdot d\mathbf{S}_P$, 这里, dV_P 和 $d\mathbf{S}_P$ 分别表示相空间的体积元和面积元. 因相点的数目守恒, 有

$$\oint_s \rho \mathbf{v} \cdot d\mathbf{S}_P = -\frac{\partial}{\partial t} \int_{\omega} \rho dV_P \quad (2.1.4)$$

即

$$\int \frac{\partial}{\partial t} \rho dV_P + \int \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) dV_P = 0 \quad (2.1.5)$$

上式对任意区域都成立, 从而

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (2.1.6)$$

把上式展开,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \operatorname{div} \mathbf{v} + \nabla \rho \cdot \mathbf{v} = 0$$

这里, 坐标和动量是相空间的点的坐标, 而速度则是位于相空间此处的相点的速度, 由哈密顿运动方程确定,

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

由上式得到

$$\sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right] = 0 \quad (2.1.7)$$

由此可知

$$\operatorname{div} \mathbf{v} = 0$$

即相点构成一个不可压缩的流体. 利用这个结果得到

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right] = 0 \quad (2.1.8)$$

注意到

$$\nabla \rho \cdot \mathbf{v} = \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right] = \{\rho, H\} \quad (2.1.9)$$

则

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0 \quad (2.1.10)$$

这样就证明了刘维定理.

刘维定理表明, 只要给定某一时刻 t_0 的 $\rho(q_0, p_0, t_0)$, 则任一时刻的 $\rho(q, p, t)$ 便可确定. 这里仔细分析一下 $\frac{d\rho}{dt} = 0$ 的确切含义. $\rho(q, p, t)$ 是相空间的坐标和时间的函数, 在每个给定时间, 它给出整个相空间中相点的密度分布. 这里的 (q, p) 表示的是相空间中的一点. 相空间中代表各个系统的相点随时间运动, 如果考察固定在 (q, p) 点的一个相体

积元, 则相点在运动中可以进入或离开这个体积元. 另一方面, 如果跟随位于这个体积元内的相点的运动, 则下一时刻, 这个体积元内的相点移动到附近的一个体积元内. 这些相点的速度由哈密顿正则方程确定, 位于 (q, p) 处的相点的速度就是 (\dot{q}, \dot{p}) , t 时刻位于 (q, p) 的相点, 在 $t + dt$ 时刻移动到 $(q + \dot{q}dt, p + \dot{p}dt)$ 点, 在新的点的 ρ 与移动前的 ρ 之差是

$$\rho(q + \dot{q}dt, p + \dot{p}dt, t + dt) - \rho(q, p, t) = \frac{\partial \rho}{\partial t} dt + \frac{\partial \rho}{\partial q} \dot{q}dt + \frac{\partial \rho}{\partial p} \dot{p}dt = \frac{d\rho}{dt} dt$$

所以, 这里的 $\frac{d\rho}{dt}$ 指的是相空间中某个点跟随相轨道运动, 在这个相点附近相点密度的变化, 因 $\frac{d\rho}{dt} = 0$, 所以, 沿着相轨道, ρ 在运动中不变. 即若跟随相点运动, 将看到相点的密度为常数.

如果系统处于平衡态, 则 ρ 必不显含时间, 只能是 (q, p) 的函数, 即 $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ 或:

$$\{\rho, H\} = 0$$

上式表明, 平衡态的概率密度函数 ρ 是一个运动积分, 只能是系统的哈密顿 H 和其它运动积分如系统的总动量 \mathbf{P} 总角动量 \mathbf{M} 的函数. 若系统是宏观静止的, 则 ρ 只能是哈密顿 H 的函数, $\rho = \rho(H)$, 如果系统是孤立的, 则系统的动力学状态只能存在于相空间的能量曲面 $H = E$ 上, 曲面以外的 $\rho = 0$.

在上个世纪初, 物理学家们倾向于认为概率分布密度 $\rho(q, p, t)$ 可以由力学的方法得到. 事实上, 从经典力学出发, 可以得到 $\rho(q, p, t)$ 所满足的方程: 刘维方程, 并由此出发可以讨论一些问题, 但是, 这个方程的求解是极端困难的. 沿着这样一个方向, 很多非常聪明的物理学家做了很多工作, 各态历经问题是这一方面的杰出代表. 如果假定系统是各态历经的 (Ergodic Hypothesis), 就可以对平衡态概率密度的具体形式给出推断. 这个假说的一个直观的粗略表述就是: 代表系统的相点可以到达宏观约束条件下允许的相空间的每一点的一个很小的邻域. 直观地说, 系统的宏观条件允许的每一个微观状态基本上都是可以达到的. 但是, 这个假定似乎并不总是成立, 现在, 已经证明了一些系统确实是各态历经的, 而一些系统则不是. 而且, 能够证明的, 都是一些相对来说比较简单的系统. 对于统计物理研究的系统, 由于其非常复杂, 要证明系统是各态历经或不是各态历经都极端困难. 另外, 完成各态历经的时间可能会非常长, 甚至远远超出宇宙的年龄. 另一方面, 由于很多非线性动力系统表现出混沌性质, 这种性质预示着经典动力学系统包含有内在的随机性, 这更增加了从力学基本原则出发去处理大量粒子构成的系统的统计问题的困难.

另一个相关的假定是混合假定, 这似乎是一个比各态历经更容易接受, 也较多接受的假定. 这个假定的粗略表述就是相空间相点的初始分布能够非常快的变形到几乎遍布整个可达到的相空间, 同时保持体积不变. 一个形象地比喻就是初始的分布如一团面, 这团面的演化过程如拉面一样拉成遍布可抵达空间的面线. 对于非常简单的情况, 即可以找到满足混合假定的系统, 也可以找到不满足混合假定的系统.

由于上述原因, 我们更加倾向于认为平衡态统计物理需要引进自己的假设, 而不是直接从力学出发. 玻尔兹曼等科学家的工作为此奠定了坚实的基础, 而系统化的表述则分别由美国物理学家吉布斯 (Gibbs) 和德国著名物理学家爱因斯坦先后独立做出. 目前, 我们可以清楚地表述统计物理的基本假定, 这个假定非常简单和直观. 从这个假定出发, 对于一系列的平衡态统计物理问题, 都得到了正确的结果. 为了清楚地表述这一重要的基本假定, 先引进几个关于系综的概念. 如前所述, 系综就是处于同样宏观条件下的, 大量的相同系统的集合. 系综中的每一个系统所处的宏观条件是完全相同的, 但在全同的宏观条件下, 系统可以处于不同的微观状态. 不同的宏观条件给出不同的统计系综, 最常用的有如下四种. 第一种是微正则系综, 系综中的每一个系统的能量 E , 粒子数 N 和体积 V 是给定的. 这样的系统也称为孤立系统, 因为系统和外界之间没有能量, 粒子数的交流, 相对于外界来说, 是孤立的. 第二种系综是正则系综, 组成正则系综的系统的粒子数 N 和体积 V 是给定的, 但能量可变, 系统可以和外界交换能量, 假定外界处于给定的温度 T , 且外界比系统大的多, 这样, 系统的温度也固定为 T . 这样的系统称为闭合系统. 第三种是巨正则系综, 组成巨正则系综的系统的体积固定, 能量和粒子数都可变. 系统可以和外界交换能量, 也可以交换粒子, 而固定的是温度 T 和化学势 μ . 在这个系综中, 粒子的产生和湮灭也是允许的. 第四种是 $T-P$ 系综, 或等压系综, 组成等压系综的系统, 其温度和压强以及粒子数给定, 系统的能量, 体积可变. 等压系综在理论处理中用的不多, 但在模拟计算中用的比较多, 在模拟中, 有时候在给定压强下计算体积的平均值要比在固定体积下计算压强来的方便.

统计物理的正确性已经得到大量实验的验证. 当然, 这并不是说研究各态历经理论是完全没有意义的. 实际上, 这个领域近年来还相当活跃. 它的研究将有助于澄清统计物理的许多基础问题, 这显然是重要的. 做为这个课程, 我们的重点将放在统计物理本身的理论和应用上, 将不会过多地讨论统计物理的基础问题, 有兴趣的同学可以参考相应的书籍和文章.

2.2 微正则系综, 统计物理的基本假定

先考虑微正则系综, 即由多个孤立系统所对应的系综 (系综中的系统之间是否需要相互作用?), 当系统达到平衡时一切宏观物理量都不依赖于时间, 所以概率分布密度也与时间无关. 系统的能量是守恒的, 所以系统的代表点一定在其能量曲面上. 即便如此, 系统仍然能够达到非常大量的微观态. 对于这个系综, 引进统计物理的基本假定如下:

对于一个孤立系统构成的系综, 系统处于每一个可能的微观态的概率相同.

这个假定也称为等概率原理. 根据这个假定, 微正则系综的概率密度可以写为

$$\rho(q, p) = C\delta(H(q, p) - E) \quad (2.2.1)$$

这里 C 是常数, 由归一化条件决定. 这里的能量 E 是宏观量, 所谓能量确定, 是在宏观意义下的确定. 在微观层面, 在例如单个分子的能量这个尺度上, E 并不是固定值, 而是有一个变化范围. 在物理层面, 一个孤立系统总是通过某种隔离墙来实现的, 这个起隔离作用的物体必然会影响系统, 使得系统中与墙碰撞的分子获得或失去能量, 所以, 在分子层次上的能量确定实际上是做不到的; 在理论层面, 能量和时间受不确定关系的限制, 对于宏观观察时间, 这个关系对能量的限制在宏观层面完全可以不予考虑, 但在微观层面, 能量的不确定范围可能远大于能级间距. 这也就意味着, 宏观上给定的能量 E 在微观上实际上是一个能量范围, 在此范围内包含了巨大数目的能级. 为了方便在理论形式上处理这种微观上和宏观上的巨大差距, 假设系统的能量存在于一个小的能量区间内, 这个区间的大小为微观能量尺度. 对于宏观系统, 理论结果与这个能量范围的大小无关. 这样概率分布密度成为

$$\rho(p, q) = C, \quad E - \Delta \leq H(p, q) \leq E \quad (2.2.2)$$

而在其他能量区域为 0. 这里, 在 Δ 的合理选择下, 所得的结果与 Δ 无关. 通常, 我们假定 $E/N < \Delta \ll E$, 且 Δ 与 N 无关, 其数量级大致为平均每个粒子的能量.^① 等概率假定不限于经典系统, 对量子系统也将做同样假定.

在经典情形, 在能壳 $[E - \Delta, E]$ 之内, 系统的微观状态数为

$$\Omega(E) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{E-\Delta \leq H(p,q) \leq E} dpdq \quad (2.2.3)$$

如果粒子可以分辨, 上式中的因子 $N!$ 似乎应当去掉, 但实际上不能去掉, 否则会导致熵计算的问题. 若每个粒子局域在确定的区域内, 则 $N!$ 因子应该去掉. 在适当的地方, 将通过一些例子来说明此事.

再引进一个微观状态数, 即系统的能量小于 E 的总状态数

$$\Sigma(E) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{H(p,q) \leq E} dpdq \quad (2.2.4)$$

在 $\Delta \ll E/N$ 的条件下^②, 有

$$\Omega(E) = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} \Delta \equiv \omega(E) \Delta \quad (2.2.5)$$

^① 这个假定过于苛刻, 后面将看到, Δ 甚至可以等于 E , 但在得到某些公式时, 甚至需要更为苛刻的假定.

^② 在前述 $E/N < \Delta \ll E$ 条件下, 不能得到(2.2.5), 考虑到一般而言 $\Sigma(E) \sim E^{\alpha N}$ (理想气体的 $\alpha = \frac{3}{2}$), 可以得到 (见本章习题)

$$\Omega(E) = C \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} (e^{\alpha \Delta / \epsilon} - 1)$$

其中 c 和 α 为数量级是 1 的数, $\epsilon = \frac{E}{N}$. 若 $\Delta \sim \sqrt{N}\epsilon$, 则 $e^{\alpha \Delta / \epsilon} - 1$ 的数量级是 $e^{\alpha \sqrt{N}}$, 对于熵贡献 \sqrt{N} 量级的项, 所以不影响熵及其他统计热力学的结果.

这里, 定义

$$\omega(E) = \frac{\partial \Sigma(E, V, N)}{\partial E}$$

$\Omega(E, V)$ 是系统的能量和体积的函数, 与此相联系, 定义一个重要的物理量: 系统的熵 $S(E, V, N)$ 为

$$S(E, V, N) = k \ln \Omega(E, V, N) \quad (2.2.6)$$

其中 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 是玻尔兹曼常数. 显然, $\ln \Omega$ 与 $\ln \omega$ 之差为 $\ln \Delta$, $|\ln \Delta|$ 的数量级最多为 $\ln N$, $\ln \Omega$ 的数量级是 N , 故可以略去. 从而, 在最多相差 $\ln N$ 量级的条件下, $\ln \Omega = \ln \omega$, ^① $\Sigma(E)$ 和 $\omega(E)$ 的关系是

$$\Sigma(E) = \int^E \omega(E) dE = \sum_E \omega(E) \Delta$$

一般 $\omega(E)$ 中最大的一项是 E 取最大值的项, 于是可得

$$\omega(E) \Delta < \Sigma(E) < E \omega(E)$$

取对数并略去 $\ln N$ 量级的项, 得到 $\ln \Sigma(E) = \ln \omega(E)$. 这样, 准确到 $\ln N$ 的量级, 有

$$S = k \ln \Omega(E) = k \ln \omega(E) = k \ln \Sigma(E)$$

在实际计算时, 可以视方便利用其中的任一公式. 能够得到上述结论的核心原因是因为 N 非常大, 使得能量的球壳的体积与整个球的体积几乎相等.^②

为了对于系统的微观态数目有个概念, 我们来计算一下由 N 个单原子分子组成的理想气体的微观态数目. 系统的哈密顿量可以写成

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}$$

因此系统的微观态数目 $\Omega(E, V)$ 作为粒子数 N , 系统能量 E 和体积 V 的函数为

$$\Omega(E, V, N) = \frac{\partial \Sigma(E, V, N)}{\partial E} \Delta, \quad \Delta \rightarrow 0$$

而 $\Sigma(E, V, N)$ 可以由下列积分算出:

$$\Sigma(E, V, N) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{H(p, q) \leq E} d^{3N} p d^{3N} q$$

^① 因 Ω 与 ω 的量纲不同, 合理的说法应该是 $\ln \Omega = \ln(\omega E)$, 不过在实际计算时, 总是要略去 $\ln N$ 量级的项, 所以上述说法并不影响实际应用.

^② 考虑一个半径为 R 的 n 维球的体积和其一个厚度为 $r \ll R$ 的球壳的体积之比

$$\frac{\Omega_n R^n}{\Omega_n (R^n - (R-r)^n)} = \frac{1}{1 - \left(\frac{R-r}{R}\right)^n}$$

当 $n \rightarrow \infty$, 因 $\frac{R-r}{R} < 1$, $\left(\frac{R-r}{R}\right)^n \rightarrow 0$, 则球与球壳的体积之比趋于 1.

对 q 的积分给出 V^N , 而对于 p 的积分是 $3N$ 维空间中半径为 $\sqrt{2mE}$ 的球的体积.

$$\Sigma(E, V, N) = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{N! \left(\frac{3N}{2}\right)!}$$

由此得到

$$\Omega(E, V, N) = \frac{3N}{2E} \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{N! \left(\frac{3N}{2}\right)!} \Delta \quad (2.2.7)$$

由此可见, 微观态数目随系统的能量的增加非常快速地增长 (请记住 N 的量级是 10^{23} 左右).

注意到将单原子分子理想气体的微观态数目 (2.2.7) 代入, 并且利用 Stirling 公式, 就得到单原子分子理想气体的熵, 即著名的 Sackur-Tetrode 公式

$$S(E, V, N) = Nk \ln \left(\left(\frac{4\pi mE}{3Nh^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right) + \frac{5}{2} Nk \quad (2.2.8)$$

其中已经忽略了诸如 $\ln \left(\frac{\Delta}{E}\right)$ 和 $\ln \left(\frac{3N}{2}\right)$ 的项. 由于粒子数 N 的数量级非常巨大, 所以对于一般的 $\frac{\Delta}{E}$, 其对数的大小都远远小于 N ; 同时, 正比于 $\ln N$ 的项与正比于 N 的项相比, 也可以忽略. 由这个例子我们发现, 微正则系综的熵是一个广延量, 正比于粒子数 N ; 同时, 它对于微正则系综的能壳宽度 Δ 的依赖趋于零.

若 $\Delta = \sqrt{N}\epsilon$, 则

$$\Omega(E, V, N) = \frac{3N}{2E} \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{N! \left(\frac{3N}{2}\right)!} e^{\frac{3}{2}\sqrt{N}}$$

忽略掉 \sqrt{N} 的项, 得到熵的相同结果.

考虑两个系统, 分别称为系统 1 和系统 2. 原先它们各自是达到平衡的孤立系. 现在, 让两个系统接触, 使它们之间可以交换能量, 但每一个系统的粒子数和体积仍然保持不变. 如果将两个系统一起看成一个系统, 那么这个总系统的能量 E_0 是守恒的, 可以用微正则系综描写, 但是每一个子系统能量 E_1 和 E_2 并不守恒. 也就是说, $E_0 = E_1 + E_2$ 是一个守恒的常数. 这时总系统的微观态数目 Ω_0 , 就是两个子系统在各种可能的能量分配下的微观态数目的乘积对各种分配求和

$$\begin{aligned} \Omega_0 &= \sum_{E_1} \Omega_1(N_1, E_1, V_1) \Omega_2(N_2, E_0 - E_1, V_2) \\ &= \sum_{E_1} e^{S_1(N_1, E_1, V_1)/k + S_2(N_2, E_0 - E_1, V_2)/k} \end{aligned} \quad (2.2.9)$$

注意到在我们的定义中, 能量 E_1 和 E_2 分别只确定到 ΔE_1 和 ΔE_2 的区间, 总能量 $E_1 + E_2$ 只确定到 $\Delta E_1 + \Delta E_2$ 的区间. 所谓给定 E_1 , 是指 E_1 处于 E_1 的一个 ΔE_1 的区间. 这样, 对于 E_1 的求和, 就不能理解为对于每一个 E_1 求和, 而应该是把能量 E 划分为

$E/\Delta E_1$ 个子区间, 对于 E_1 的求和则对应于对这些子区间的求和. 所以, 上面的求和应更确切地写为

$$\begin{aligned}\Omega_0 &= \sum_i^{E/\Delta E_1} \Omega_1(N_1, E_{1i}, V_1) \Omega_2(N_2, E_0 - E_{1i}, V_2) \\ &= \sum_i^{E/\Delta E_1} e^{S_1(N_1, E_{1i}, V_1)/k + S_2(N_2, E_0 - E_{1i}, V_2)/k}\end{aligned}\quad (2.2.10)$$

这里, E_{1i} 为 E_1 取第 i 个子区间中的任一值 (根据我们的假定, 能量只能确定到 ΔE_1 的精度, 所以 E_1 取第 i 个区间内任一值都是等价的). $\Omega_1(E_1)$ 给出的, 是 E_1 附近 ΔE_1 范围内的状态数. 注意到 ΔE_1 为 E/N 的数量级, 是非常小的数, 所以, 上式可以写成积分形式

$$\Omega_0 = \int_{-\infty}^E \frac{dE}{\Delta E_1} e^{S_1(N_1, E, V_1)/k + S_2(N_2, E_0 - E, V_2)/k} \quad (2.2.11)$$

注意, 在这里, 所谓无穷小的能量元 dE 远大于 ΔE_1 .

若子系统 1 的能量为 E_1 , 则系统的微观状态数为 $\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_0 - E_1)$, 由基本假设, 每个微观态出现的概率相等, 那么, 第一个子系统取能量为 E_1 的概率为

$$W(E_1) = \frac{\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_0 - E_1)}{\Omega_0}$$

经验告诉我们, 如果两个子系统都是宏观系统, 在达到平衡以后, 每个子系统的能量是非常确定的, 并没有在很大的范围内涨落. 也就是说, 上述概率在一个最合适的能量分配 $E_1 = \langle E_1 \rangle$ 上有一个非常尖锐的极大值, 对应于宏观上观察到的状态, 而稍微远离这个能量, 则概率急剧减小, 在宏观上根本看不到. 从宏观观察的角度来看, 达到平衡的子系统具有相当确定的能量. 这个能量对应于 $\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_0 - E_1)$ 的极大值. 注意到

$$\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_0 - E_1) = e^{(S_1(E_1) + S_2(E_0 - E_1))/k}$$

极大值的位置 $\langle E_1 \rangle$ 由下式给出:

$$\left(\frac{\partial S_1(N_1, E_1, V_1)}{\partial E_1} \right)_{N_1, V_1} \Big|_{E_1 = \langle E \rangle_1} = \left(\frac{\partial S_2(N_2, E_2, V_2)}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2} \Big|_{E_2 = E_0 - \langle E \rangle_1} \quad (2.2.12)$$

由此看到, 当两个任意系统达到平衡时, 它们具有相同的 $\left(\frac{\partial S(N, E, V)}{\partial E} \right)_{N, V}$ 值. 由热力学第零定律, 两个达到热平衡的系统具有相同的温度, 因此可以把这个量与温度联系起来, 定义温度为:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S(N, E, V)}{\partial E} \right)_{N, V} \quad (2.2.13)$$

后面将说明这样定义的温度和热力学温度是一致的.

由于概率的这个性质, 在计算总状态数的求和中, 只有 $E_1 = \langle E_1 \rangle$ 附近的贡献才是最重要的. 也就是说, $\langle E_1 \rangle$ 对应的是指数部分的极大值, 在计算上式的积分时, 可以使用

最陡下降法近似. 为此, 把式 (2.2.9) 的指数部分在 $E_1 = \langle E_1 \rangle$ 附近展开, 一阶导数等于零, 二阶导数在 $\langle E_1 \rangle$ 处的值为:

$$-\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial \langle E_1 \rangle} + \frac{\partial T}{\partial \langle E_2 \rangle} \right) = -\frac{1}{C_{V_1} k T^2} - \frac{1}{C_{V_2} k T^2}$$

其中 $\langle E_2 \rangle = E_0 - \langle E_1 \rangle$, $C_{V_1} = \left(\frac{\partial \langle E_1 \rangle}{\partial T} \right)_{V_1}$ 和 $C_{V_2} = \left(\frac{\partial \langle E_2 \rangle}{\partial T} \right)_{V_2}$ 分别是系统 1 和系统 2 的定容热容量. 于是, 准确到二阶项, 并注意到被积函数在离开 $\langle E_1 \rangle$ 时很快趋于 0, 积分限可以扩充到 $(-\infty, +\infty)$, 可以求得 Ω_0 为:

$$\Omega_0 = e^{S_1(N_1, \langle E_1 \rangle, V_1)/k + S_2(N_2, \langle E_2 \rangle, V_2)/k} \frac{1}{\Delta E_1} \sqrt{\frac{2\pi C_{V_1} C_{V_2} k T^2}{C_{V_1} + C_{V_2}}}$$

而系统总的熵为

$$S_0(N_0, E_0, V_0) = S_1(N_1, \langle E_1 \rangle, V_1) + S_2(N_2, \langle E_2 \rangle, V_2) \quad (2.2.14)$$

在得到上述结果时, 略去了 $\frac{1}{2} k \ln \frac{2\pi C_{V_1} C_{V_2} k T^2}{(C_{V_1} + C_{V_2}) \Delta E_1^2}$ 这样的项. 这是因为这样的项与粒子数的对数成正比, 而熵则与粒子数成正比, 对于宏观系统, 二者相差甚大. 这就证明了宏观系统的熵具有可加性, 是广延量. 反过来, 对于宏观系统, 平衡时系统总的微观状态数可以用两个子系统的微观状态数的乘积来表示

$$\Omega_0 = \Omega_1 \Omega_2$$

也就是说, 在平衡的能量分配下, 两个子系统是统计独立的. 实际上, $\Omega_0 = C \Omega_1 \Omega_2$, C 是数量级为 N 的比例系数, 远远大于 1, 这里, 能够略去这样一个数量级为 N 的大数, 是因为 Ω 是数量级为 a^N 的超大数, 取对数后, C 给出 $\ln N$ 量级的量, 远小于量级为 N 的项, 完全可以略去. 我们可以非常一般的证明 C 的数量级最多为 N , 由

$$\Omega_0 = \sum_{E_1} \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1)$$

这里, 对于 E_1 的求和的间隔取为 Δ , $E/N < \Delta \ll E$, 于是求和中的总项数为 $\frac{E}{\Delta} \sim N$. 设 $\Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1)$ 在 \bar{E}_1 处取极大值 $\Omega_1(\bar{E}_1) \Omega_2(E - \bar{E}_1)$, 则

$$\Omega_1(\bar{E}_1) \Omega_2(E - \bar{E}_1) < \Omega_0 < N \Omega_1(\bar{E}_1) \Omega_2(E - \bar{E}_1) \quad (2.2.15)$$

于是有

$$\Omega_0 = C \Omega_1(\bar{E}_1) \Omega_2(E - \bar{E}_1)$$

C 的数量级最多为 N .

对(2.2.15)两边取对数

$$\ln \Omega_1(\bar{E}_1) \Omega_2(E - \bar{E}_1) < S_0 < \ln \Omega_1(\bar{E}_1) \Omega_2(E - \bar{E}_1) + \ln N$$

因 $\ln N \ll N$, 略去后有

$$S_0 = k \ln \Omega_1(\bar{E}_1) \Omega_2(E - \bar{E}_1) = S_1 + S_2$$

如果把两个已经各自达到平衡的系统放在一起, 且容许其交换能量, 则二个系统的合成系统并非处于平衡态. 按照基本假定, 这两个系统的合成系统处在多个微观状态, 这些状态的每一个的概率均相等, 但另一方面, 二个系统的合成系统还有很多其他可以到达的微观状态, 对于每一种宏观状态, 例如两个系统的一种确定的能量分配, 都对对应很多个微观状态, 因每个微观状态的概率相同, 平衡时出现最多的宏观状态是对应最多微观状态的态. 对于宏观系统, 微观状态最多的宏观态的微观状态数远远大于其他宏观态对应的微观状态数, 所以, 宏观测量到的, 就只有微观状态数最多的宏观态了. 当两个未达到平衡的系统接触, 并能够交换能量时, 系统的演化将是趋向于微观状态数最多的宏观态, 对应于熵的增加, 平衡态则是熵最大的宏观态. 这样一种考虑为熵增加原理. 接下来我们给出更为一般的讨论.

如果把一个孤立系统划分为多个子系统, 每个子系统仍然是宏观的. 对于每个子系统, 有一系列微观状态. 考虑第 a 个子系统, 如果子系统能量为 E_a 的每个微观状态出现的概率为 $w_a(E_a)$, 子系统处于能量 E_a 的态密度为 $\frac{d\Sigma_a}{dE_a}$, 那么, 子系统按照能量的分布密度为

$$W_a(E_a) = w_a(E_a) \frac{d\Sigma_a}{dE_a}$$

概率分布应归一化

$$\int W_a(E_a) dE_a = 1$$

对于宏观子系统, 实际上, $W_a(E_a)$ 有非常大的一个尖峰, 对应的能量是子系统的平均能量, 在离开此尖峰后很快下降到可以忽略不计, 设 $W_a(E_a)$ 的极大对应的能量为 $\langle E_a \rangle$, 可以引进一个分布宽度 ΔE_a , 使得

$$W_a(\langle E_a \rangle) \Delta E_a = 1$$

而子系统处于能量间隔 ΔE_a 的微观状态数是

$$\Delta \Sigma_a = \frac{d\Sigma_a}{dE_a} \Delta E_a$$

$\Delta \Sigma_a(E_a)$ 这个量称为子系统的统计权重. 对于子系统, 可以定义其熵为统计权重的对数乘以玻尔兹曼常数 k . 由前面的分析可知, ΔE_a 的数量级为 $\sqrt{C_V k T}$, 正比于 $\sqrt{N_a} \sim \frac{E}{\sqrt{N_a}}$, N_a 是子系统粒子数. 这远大于引进微正则系综时引入的能量间隔 $\Delta E \sim \frac{E}{N}$.

现在回到整个孤立系统, 由于每个子系统都是宏观系统, 子系统之间是统计独立的, 孤立系统的总的微观状态数是各个部分的微观状态数的乘积 (用下标 a 表示子系统)

$$\Omega = \prod_a \Delta \Sigma_a$$

也就是说, 闭合系统的熵是各个子系统熵的和.

$$S = \sum_a S_a$$

熵增加原理: 如果孤立系统没有达到平衡, 经验告诉我们, 系统将通过调节各个部分的能量, 密度等最终达到平衡, 在这个调整过程中, 各个部分的状态数可能增加, 也可能减少, 但是, 整个孤立系统的状态数总是增加的. 平衡状态是孤立系统的微观状态数最多的状态, 也就是熵最大的状态. 系统趋于平衡的过程是熵增加的过程. 这些经验的总结 (或等概率假设的推论) 归结为所谓熵增加原理: **孤立系统的熵随时间增加或保持不变. 平衡态对应于闭合系统熵极大的状态.**

在前面的讨论中, 给出了统计物理中熵的定义: 子系统的熵

$$S_a = k \ln \Delta \Sigma_a$$

或孤立系

$$S = k \ln \Omega$$

这里 Ω 是孤立系统在给定约束条件下的微观状态数, $\Delta \Sigma_a$ 是子系统 a 的统计权重. 从上面的分析知道, 这两个定义是等价的. 定义的前提是我们讨论的系统处于平衡态. 为了讨论熵增加过程, 必须把上面的定义推广到非平衡过程. 我们只讨论满足局域平衡的系统, 而不涉及一般的非平衡系统. 设想把我们研究的系统划分为很多子系统, 每个子系统应该足够大, 包含足够多的粒子, 能够被看成宏观系统; 同时, 每个子系统也要足够小, 小到可以看成是自身处在平衡态. 如果能够做到这一点, 我们认为这是满足局域平衡的系统. 由于每个子系统是宏观系统, 所以子系统之间的相互作用可以忽略不计. 在不太长的时间内 (远小于整个系统的弛豫时间), 每个子系统可以看成是处于平衡态, 从而可以定义子系统的熵. 在不太长的时间内, 相互作用只影响子系统界面处的粒子, 各个子系统可以看成是统计独立的, 所以, 系统的总的微观状态数可以写成各个子系统的微观状态数 (统计权重) 的乘积, 即

$$\Omega = \prod_a \Delta \Sigma_a$$

对上式取对数并乘以玻尔兹曼常数 k , 得到系统的熵

$$S = \sum_a S_a$$

这样定义的熵就是非平衡系统的熵.

我们在比子系统的弛豫时间长的多的时间间隔来考察系统, 每个子系统可以看成处于平衡态, 按照微正则系综, 其分布函数为

$$\rho(E_a) dE_a = C w_a(E_a) \Sigma_a(E_a) dE_a = C w_a(E_a) e^{S_a/k} dE_a$$

需要注意的是, $w_a(E_a)$ 是由子系统的环境-在这里, 是其它子系统-确定的. 为了得到整个系统的分布函数, 并不能把子系统的分布函数简单的乘起来, 而是要利用微正则分布的假设: 孤立系每个微观态等概率. 在统计独立的假定下, 对应于一组能量的分配 $\{E_a\}$, 其对应的微观状态数是各个子系统的微观状态数的乘积, 而这种分配的概率与其对应的状态数成正比, 于是整个系统的分布函数成为

$$\begin{aligned} d\rho &= C\delta(E - E_0) \prod_a \frac{d\Sigma_a}{dE_a} dE_a \\ &= C\delta(E - E_0) \prod_a \frac{\Delta\Sigma_a}{\Delta E_a} dE_a \\ &= C\delta(E - E_0)e^{S/k} \prod_a \frac{dE_a}{\Delta E_a} \\ &= C'\delta(E - E_0)e^{S/k} \prod_a dE_a \end{aligned}$$

在上式中, 我们依次用 $\frac{\Delta\Sigma_a}{\Delta E_a}$ 取代 $\frac{d\Sigma_a}{dE_a}$ 以及把 ΔE_a 放入归一化常数中. 能够这样做的理由是: 相对于 $e^{S/k}$, $\prod \Delta E_a$ 随能量分配的变化是非常小的.

整个系统的平衡态对应于每个子系统的能量取其最概然值 $\langle E_a \rangle$, 在此情况下, 分布函数取极大值从而熵具有极大值. 如果整个系统处于非平衡态, 那么演化的结果将是总能量在各个子系统之间调节, 使得总熵增加, 直至取得极大值.

为了以后的应用, 我们把熵增加原理推广到一般的热绝缘系统. 在这里, 系统和外界之间没有热接触, 但系统的若干个参数可以改变, 例如, 系统的体积, 外加磁场, 外加电场等可以改变. 在此情况下, 熵增加原理仍然是成立的. 在热力学范围内, 这是热力学第二定律的结果. 在纯粹统计物理的意义下, 可以这样来理解: 首先, 外参数的变化与系统没有统计意义上的相互作用, 也就是说, 可以写出系统的哈密顿量, 哈密顿量通过外参数而依赖于时间, 系统与外界的相互作用可以是力学的, 电磁的等等, 但不是统计意义上的. 如果在统计意义下系统与外界有相互作用, 那么, 原则上也无法写出系统的哈密顿量, 而必须把系统和外界看成一个更大的系统, 才能把系统的哈密顿量写出来. 在给定的参数下, 设想系统已经达到平衡态, 此时的熵处于极大值. 如果改变外参量, 则系统相对于新的外参量则为非平衡态, 而趋向平衡的过程熵必将增加, 直至达到新的外参数下的极大值, 此时, 系统达到新的平衡.

2.3 准静态绝热过程

对于一个热力学系统, 如果不研究其变化过程, 仅仅局限于平衡态, 是没有意义的. 但是, 系统的任何变化必定会使系统离开平衡态, 经过一段时间, 系统在新的条件下达到新平衡态. 系统达到平衡所需的时间称为弛豫时间, 其长短与系统的大小, 非平衡过程

等有关。如果使得系统的过程进行的足够慢，改变系统状态的时间远大于弛豫时间，那么，系统的每一步都可以近似看做处于平衡态，这样的过程称为准静态过程。在平衡态热力学和统计物理课程中，基本上只讨论准静态过程。

如果系统的改变通过改变某种与系统相互作用的外场来完成，而没有热量的交换，这样的过程为绝热过程。在本讲义中，除非特别说明，所有的过程都是指准静态过程。例如，通过缓慢移动活塞，改变由绝热壁做成的气缸内的气体的体积，就是绝热过程。在绝热过程中，系统的熵不变，因此，绝热过程也可以称之为等熵过程。^①

为了说明绝热过程中熵不变，我们用一个参数 λ 来标志外界与系统的相互作用，这种相互作用必须是非统计的相互作用（统计相互作用导致热传导），例如系统体积的改变等。显然，在外场变化时，熵的改变来源于外场的变化 $\frac{d\lambda}{dt}$ ，在准静态下， $\frac{d\lambda}{dt}$ 是一个趋于零的小量，于是，可以用它来展开熵的变化。当参数 λ 不变时，熵也不变，所以展开的 0 阶项为 0，由于 $\frac{d\lambda}{dt}$ 可正可负，而熵总是增加的，所以，一阶项也必须为零，展开从第二阶开始：

$$\frac{dS}{dt} = A \left(\frac{d\lambda}{dt} \right)^2$$

其中 $A \geq 0$ 。上式可以改写为

$$\frac{dS}{d\lambda} = A \frac{d\lambda}{dt}$$

当过程进行的足够慢从而 $\frac{d\lambda}{dt}$ 趋于零时，熵的变化也趋于零。这就证明了绝热过程中熵不变。

可以得到在绝热过程下纯粹由热力学计算统计平均值的公式。考虑系统的哈密顿量 $H(p, q, \lambda)$ ，这里 (p, q) 是系统的每个粒子的动量和位置， λ 是一个参数，表示系统与外界的相互作用。 λ 随时间的缓慢变化给出外界作用下系统的绝热改变，在分析力学中知道，哈密顿量随时间的变化等于哈密顿量对于时间的偏导数

$$\frac{dH(p, q, t)}{dt} = \frac{\partial H(p, q, t)}{\partial t}$$

于是

$$\frac{dH(p, q, \lambda)}{dt} = \frac{\partial H(p, q, \lambda)}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt}$$

系统的平均能量为

$$E(\lambda) = \langle H(p, q, \lambda) \rangle$$

对于时间的导数与统计平均可以交换，平均能量随时间的变化可以写为

$$\frac{dE}{dt} = \left\langle \frac{dH(p, q, \lambda)}{dt} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial H(p, q, \lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle \frac{d\lambda}{dt}$$

^① 绝热过程隐含假定了粒子数在过程中不变，因为如果对系统加入和拿走粒子，则这些粒子的加入或移除可以改变系统的熵。

上式中对于能量的偏导数的平均是在固定参数 λ 下进行的. 另一方面, 能量的变化可以写成另一种形式, 在绝热过程中, 系统的熵不变,

$$\frac{dE}{dt} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_S \frac{d\lambda}{dt}$$

比较两个结果, 得到

$$\left\langle \frac{\partial H(p, q, \lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_S$$

作为一个例子, 考虑约束在体积 V 中的流体. 在物理上, 压强是约束所研究的系统的容器壁上单位面积所受到的力, 设系统的哈密顿量为 $H(q, p, \mathbf{r})$, 这里 (q, p) 是系统内粒子的坐标和动量, \mathbf{r} 是容器壁上一点的位置矢量. 这一形式表示, 如果在 \mathbf{r} 处的面元有一个位移, 则系统的能量将发生变化. 系统对此面元的力由

$$\mathbf{F} = - \frac{\partial H(q, p, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}}$$

给出.^①

对上式取平均,

$$\langle \mathbf{F} \rangle = - \left\langle \frac{\partial H(q, p, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \right\rangle = - \left(\frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}} \right)_S = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S d\mathbf{s}$$

在 \mathbf{r} 处对应于位移 $d\mathbf{r}$ 的体积元为 $dV = d\mathbf{s} \cdot d\mathbf{r}$, 故 $\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} = d\mathbf{s}$. 在得到上式时, 利用了如下考虑, 求平均是对 (q, p) 的分布 $\rho(q, p)$ 进行的, 在微正则系综, 系统与外界没有能量交换, 因此设想的面积元的位移是一个绝热过程, 在这个过程中, 系统的熵不变. 压强等于

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S$$

固定粒子数, 熵是能量和体积的函数: $S = S(E, V)$,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_S dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV = \frac{1}{T} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV$$

^① 例如, 容器壁 \mathbf{r} 处对粒子的作用力可以由如下势能函数表示

$$U = \sum_i u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r})$$

第 i 个粒子受力

$$\mathbf{F}_i = - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} = - \frac{\partial u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{\partial u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}}$$

所有粒子受的合力为

$$\mathbf{F}' = \sum_i \frac{\partial u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}}$$

粒子对于器壁的力为上述力的负值, \mathbf{r} 处受的力为

$$\mathbf{F}_t = -\mathbf{F}' = - \sum_i \frac{\partial u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} = - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} = - \frac{\partial H(q, p, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}}$$

对于绝热过程, $dS = 0$,

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E$$

或

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E$$

这就是微正则系综中计算压强的公式. 从而熵的微分成为

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{P}{T}dV$$

上式的一个更常见的写法是

$$dE = TdS - PdV \quad (2.3.1)$$

若体积固定, 系统能量的改变只能是加热, 也就是说, $TdS = dQ$.

利用理想气体熵的公式 (2.2.8), 求导可得

$$\frac{1}{T} = \frac{3Nk}{2E}, \quad P = TNk \frac{1}{V}$$

即

$$E = \frac{3}{2}NkT, \quad PV = NkT$$

令 $N = \nu N_0$, 其中 ν 为系统的摩尔数, $N_0 = 6.0221415 \times 10^{23} \text{ mole}^{-1}$ 为阿伏伽德罗 (Avogadro) 常数. 记 $R = N_0 k = 8.314 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 为摩尔气体常数, 则上式改写为

$$PV = \nu RT \quad (2.3.2)$$

这就是理想气体的物态方程.

2.4 统计物理的熵与热力学的关系

固定体积 V , 粒子数 N , 在准静态过程中, 能量的变化来自热量的传递, 由(2.3.1)

$$dE = TdS$$

此处, T 是统计物理定义的温度, S 是统计物理定义的熵. 能量 E 在这里是给定的量, 与热力学的能量 (内能) 对应. 在固定体积和粒子数时, 热力学第一和第二定律给出

$$dE = T_T dS_T$$

这里用下标 T 指明这些量是热力学的量. 根据前面的讨论, 统计物理定义的温度 T 与热力学定义的温度 T_T 的物理含义相同, 所以, 二者具有函数关系

$$T = f(T_T)$$

由

$$TdS = T_T dS_T$$

得到

$$\frac{dS}{dS_T} = \frac{T_T}{f(T_T)}$$

热力学中的 S_T 是 T_T 的函数, 所以 $\frac{T_T}{f(T_T)}$ 是 S_T 的函数, 这样, 求解上面的方程, 就能得到 S 与 S_T 之间的关系 (可能相差一个相加常数). 这样, 就证明了前面所定义的统计熵与热力学熵之间存在确定关系, 固定了熵 S 也就固定了熵 S_T , 从而,

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S_T,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S_T,V}$$

即压强和化学势在统计和热力学意义下是相同的. 这样, 通过比较任意一个实际例子的物态方程, 就能求得 T 和 T_T 的关系. 例如, 对于理想气体, 热力学意义下的物态方程是

$$PV = \nu RT_T$$

由统计力学得到的物态方程是

$$PV = NkT$$

比较得

$$T_T = \frac{Nk}{\nu R} T$$

若选择 $Nk = \nu R$, 则 $T = T_T$, $S = S_T$, 这里 R 是气体常数, 由实验测量确定, 1 摩尔中包含的粒子数, 即阿伏伽德罗常数 N_0 也是由实验确定, 由 N_0 和 R , 就能定出玻尔兹曼常数 k ^①, 这样, 统计的熵 S 就完全确定了, 它与热力学熵完全一致, 且自动确定了热力学的熵常数 (通过热力学第二定律定义的熵只能确定到相差一个常数, 而熵常数由热力学第三定律确定). 在后面会看到, 统计力学定义的熵自动满足热力学第三定律.

这样, 只要求出了系统的微观状态数作为 E, V, N 的函数, 就能得到熵, 从而通过求导数便可以得到所有的热力学量.

另外一种定义熵的方式是

$$S = -k \sum_i \rho_i \ln \rho_i \quad (2.4.1)$$

式中 i 对所有可以到达的微观状态求和, 显然, 在微正则系综的等概率假定下, 这个定义与前面的定义完全等价. 同时, 可以证明, 等概率假设是上述熵取极大值的分布. 这可以简单证明如下, 上式在归一化条件 $\sum_i \rho_i = 1$ 的约束下, 对 ρ_i 求导, 并令其为零, 得到

$$\frac{\partial S}{\partial \rho_i} = -k(\ln \rho_i - 1 + \lambda) = 0$$

^① 2018 年 11 月 16 日国际计量大会通过决议, 规定玻尔兹曼常数 $k = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, 以此来定义温度的单位 K ; 同时规定阿伏伽德罗常数 $N_0 = 6.02214076 \times 10^{23}$.

其中, λ 为拉格朗日系数. 解得

$$\rho_i = C(\text{常数})$$

由归一化条件定出 $C = \frac{1}{\Omega}$. 熵在此处的二阶导数为

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \rho_i \partial \rho_j} = -k \frac{1}{\rho_i} \delta_{ij} = -k \Omega \delta_{ij}$$

为一负定对角矩阵, 故 S 为极大. 这样, 统计物理的基本假定也可以换为(2.4.1)定义的熵取极大.

例题 2.1. 证明位力定理

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \delta_{ij} kT$$

这里 x_i 和 x_j 为 p_i 或 $q_i (i = 1, \dots, 3N)$ 之一.

解: 利用简化记号 $\text{d}p\text{d}q \equiv \text{d}^{3N}p\text{d}^{3N}q$, 有

$$\left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{1}{\Omega(E)} \int_{E-\Delta < H < E} \text{d}p\text{d}q x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} = \frac{\Delta}{\Omega(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H < E} \text{d}p\text{d}q x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}$$

注意到 $\partial E / \partial x_j = 0$, 上式的积分计算如下

$$\begin{aligned} \int_{H < E} \text{d}p\text{d}q x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} &= \int_{H < E} \text{d}p\text{d}q x_i \frac{\partial}{\partial x_j} (H - E) \\ &= \int_{H < E} \text{d}p\text{d}q \frac{\partial}{\partial x_j} [x_i (H - E)] - \delta_{ij} \int_{H < E} \text{d}p\text{d}q (H - E) \end{aligned}$$

上式右边的第一个积分中变量 x_i 的上下限对应于 $H < E$ 区域的边界, 在边界上有 $H - E = 0$, 所以积分为零. 把第二项代入前面的表达式, 并注意到 $\Omega(E) = \omega(E)\Delta$, 得到

$$\begin{aligned} \left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle &= \frac{\delta_{ij}}{\omega(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H < E} \text{d}p\text{d}q (E - H) \\ &= \frac{\delta_{ij}}{\omega(E)} \int_{H < E} \text{d}p\text{d}q = \frac{\delta_{ij}}{\omega(E)} \Sigma(E) \\ &= \delta_{ij} \frac{\Sigma(E)}{\partial \Sigma(E) / \partial E} = \delta_{ij} \left[\frac{\partial}{\partial E} \ln \Sigma(E) \right]^{-1} = \delta_{ij} \frac{k}{\partial S / \partial E} \end{aligned}$$

即

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \delta_{ij} kT$$

2.5 正则系综, 巨正则系综和等压系综

如果考虑一个孤立系统的一部分作为子系统, 这部分和系统的其余部分 (以下称为环境) 可以交换能量, 因此, 这部分的能量是不确定的. 由这样的系统构成的系综为正则系综, 正则系综中系统取特定能量的概率可以很方便的由等概率假设得到. 按照等概率假设, 孤立系统处于每个微观状态的概率相同, 因此, 子系统处于能量为 E 的概率与此时整个孤立系统的微观状态数成比例. 设整个系统的能量为 E_0 , 当子系统的能量为 E 时, 其余部分的能量是 $E_0 - E$, 略去子系统与环境的相互作用, 子系统与环境之间统计独立, 整个系统的微观状态数为

$$\Omega_0 = \Omega(E)\Omega_r(E_0 - E)$$

下标 0 代表子系统加环境, 下标 r 代表环境. 于是, 子系统取能量 E 的概率为

$$P_C(E) = C\Omega(E)e^{S_r(E_0 - E)/k}$$

常数 C 由归一化条件决定. 其中 $S_r(E_0 - E) = k \ln \Omega_r(E_0 - E)$. 假设热源很大, 所以一定有 $E_0 \gg E$. 因此, 可以对 E 做级数展开

$$S_r(E_0 - E) = S_r(E_0) - \frac{\partial S_r(E_0)}{\partial E_0} E$$

利用前一节的结果, 上式中的偏微商是大热源的温度的倒数:

$$\frac{\partial S_r(E_0)}{\partial E_0} = \beta = \frac{1}{T}$$

因此就得到系统处于能量为 E 的某个微观状态的概率为

$$P_C(E) = \frac{1}{Z_C} \Omega(E) e^{-\frac{E}{kT}} \quad (2.5.1)$$

这就是著名的吉布斯正则分布. 其中, $\Omega(E)$ 是系统的能量为 E 时的微观状态数. 在这里, 把能量 E 看做是连续的, 因此, 严格说来, $\Omega(E)$ 是系统能量在 E 附近 dE 范围内的微观状态数,

$$\Omega(E) = \frac{d\Sigma(E)}{dE} dE$$

而 $\frac{d\Sigma(E)}{dE}$ 是系统的态密度. (2.5.1) 中的归一化常数 Z_C 由下式给出

$$Z_C(T, V, N) = \int dE \frac{d\Sigma(E)}{dE} e^{-\frac{E}{kT}} = \sum_{\text{所有微观状态 } s} e^{-\frac{H}{kT}} \quad (2.5.2)$$

第二个等式改写为对微观状态的求和, 且把能量用系统的哈密顿代替, 这是因为哈密顿的值一般就是能量, 而且是系统微观状态的函数, 其中求和遍及系统所有可能的微观状

态. 函数 $Z_C(T, V, N)$ 称为系统的配分函数 (partition function). 后面将证明, 配分函数与热力学中自由能的关系是

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z_C(T, V, N) \quad (2.5.3)$$

在热力学中已经知道, 自由能是以特性变量 T, V, N 为变量的特性函数, 因此, 一旦得到了系统的配分函数, 从而可以得到作为 T, V, N 的函数的自由能, 那么, 系统的所有热力学性质就确定了.

利用正则分布, 系统的平均能量为

$$\langle E \rangle = \sum_E E P_C(E) = \frac{1}{Z_C} \int dE E \frac{d\Sigma(E)}{dE} e^{-\beta E} = -\frac{\partial \ln Z_C}{\partial \beta} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)$$

这是热力学中内能 E 与自由能 F 之间的关系. 能量的涨落为

$$\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \frac{1}{Z_C} \int dE (E - \langle E \rangle)^2 \frac{d\Sigma(E)}{dE} e^{-\beta E} = \frac{\partial^2 \ln Z_C}{\partial \beta^2} = kT^2 C_V$$

在下一章, 将从另一个角度证明 (2.5.3), 这里, 通过试图计算配分函数 Z_C , 给出这个关系式的一个推导. 对于一个宏观系统, 其能量的涨落是很小的, 也就是说, 系统的能量偏离其平均值的概率非常小, 这表现为 (2.5.2) 中的被积函数在能量等于系统的平均能量时为一个尖锐的极大值.

$$Z_C(T, V, N) = \int dE \frac{d\Sigma(E)}{dE} e^{-\frac{E}{kT}}$$

在这里使用连续取值的 E , 因此, 只能考虑在能量 E 附近一个间隔内的微观状态数, 而不是精确的能量为 E 的微观状态数. 系统取能量 E 时, 在间隔 ΔE 内的微观状态数是

$$\Delta \Sigma(E) = \frac{d\Sigma(E)}{dE} \Delta E$$

于是, 在此能量 E , 系统的熵为

$$S(E) = k \ln(\Delta \Sigma(E)) = k \ln \left(\frac{d\Sigma(E)}{dE} \Delta E \right)$$

其中 ΔE 表示一个小的能量间隔. 利用上述关系, 配分函数成为

$$Z_C(T, V, N) = \int dE \frac{1}{\Delta E} e^{-\frac{E}{kT} + \frac{S(E)}{k}} = \int dE \frac{1}{\Delta E} e^{-\frac{1}{kT}(E - TS(E))} \quad (2.5.4)$$

把被积函数的指数部分在极大值处展开. 因为被积函数为极大, 指数部分也是极大, 而 $E - TS(E)$ 为极小. 设 $E = \langle E \rangle$ 时, $E - TS(E)$ 取极小, 对 $E - TS(E)$ 求导并令其为零, 就可得到决定 $\langle E \rangle$ 的方程

$$1 - T \frac{dS(E)}{dE} = 0, \quad \frac{dS(E)}{dE} = \frac{1}{T}$$

上式的解记为 $\langle E \rangle$.^① 也就是说, 极值的能量对应于系统的温度与给定的环境温度相同,

^① 用能量平均值的符号 $\langle E \rangle$ 来表示极值方程的解, 下面会看到, 这个极值就等于平均能量 $\langle E \rangle$.

这个能量对应的概率最大, 称为最概然能量. $E - TS(E)$ 的二阶导数在 $\langle E \rangle$ 点的值为

$$-T \left. \frac{d\frac{1}{T(E)}}{dE} \right|_{E=\langle E \rangle} = \frac{T}{T(E)} \left. \frac{dT(E)}{dE} \right|_{E=\langle E \rangle} = \frac{1}{C_V T}$$

其中, $\frac{1}{T(E)} = \frac{\partial S(E)}{\partial E}$, $C_V = \frac{d\langle E \rangle}{dT}$ 为系统的定容热容量. 于是,

$$E - TS(E) = \langle E \rangle - TS(\langle E \rangle) + \frac{1}{2} \frac{1}{C_V T} (E - \langle E \rangle)^2$$

配分函数成为

$$\begin{aligned} Z_C(T, V, N) &= e^{-\frac{1}{kT}(E-TS)} \frac{1}{\Delta E} \int dE e^{-\frac{1}{2} \frac{1}{C_V kT^2} (E-\langle E \rangle)^2} \\ &= e^{-\frac{1}{kT} F} \frac{\sqrt{2\pi C_V kT}}{\Delta E} \end{aligned}$$

其中

$$F(T, V, N) = \langle E \rangle - TS \quad (2.5.5)$$

定义为系统的亥姆霍兹自由能. 这样一种计算积分的方法称为最陡下降法, 或鞍点近似方法, 是处理被积函数有尖锐极大的一类积分的有效方法. 在此近似下, 正则分布可以写成

$$P_C(E) = \frac{\Delta E}{\sqrt{2\pi C_V kT}} e^{-\frac{1}{2} \frac{(E-\langle E \rangle)^2}{C_V kT^2}}; \quad \int \frac{dE}{\Delta E} P_C(E) = 1 \quad (2.5.6)$$

即正则分布是能量的高斯分布, 分布宽度由定容热容量确定. 如果 C_V 有限, 这个结论就是正确的, 在临界点, 热容量发散, 上述分布不再成立. 由此求得平均能量为最概然能量 $\langle E \rangle$. 因二者相同, 下面不再区分最概然能量和平均能量, 并都用 $\langle E \rangle$ 表示. 由高斯分布的性质, 可以立即得到能量的涨落为

$$\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = kT^2 C_V \quad (2.5.7)$$

利用 (2.3.1) 和(2.5.5), 可以得到

$$dF = d\langle E \rangle - TdS - SdT = -SdT - PdV$$

由此可得,

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

对式 (2.5.5) 两边取对数, 得到

$$F = -kT \ln Z_C + kT \ln \left(\frac{\sqrt{2\pi C_V kT}}{\Delta E} \right)$$

注意到 F 是一个与系统的大小（粒子数）成正比的量， C_V 正比于 N ，而第二项则正比于 $\ln N$ ，对于宏观系统，可以略去这一项，从而得到 (2.5.3)

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z_C(T, V, N)$$

这一关系将在下一章以另外一种方式加以说明。

这里的讨论给出了一个计算自由能的思路：如果一个系统的微观状态数作为能量的函数可以求得，那么，可以定义一个能量的函数 \mathcal{F} ，

$$\mathcal{F} = E - kT \ln \Omega$$

令上式对能量的导数为零，可求得系统的平均能量 $\langle E \rangle$ ，带回原式得到系统的自由能，通过对自由能求导数，就可以得到系统的所有热力学性质。

与此类似，还可以讨论一个与大热源和大粒子源接触的系统的统计性质。这时系统可以与大热源和大粒子源交换能量和粒子数，所以只有总能量 E_0 和总粒子数 N_0 是守恒的。如果我们感兴趣的是系统处在具有粒子数 N 和能量为 E 的微观状态的概率，我们可以仿照正则系综的讨论得到

$$P_{GC}(E, N) \propto \Omega(E, N) \Omega_r(E_0 - E, N_0 - N) = \Omega(E, N) e^{\ln \Omega_r(E_0 - E, N_0 - N)}$$

由于 $N_0 \gg N$, $E_0 \gg E$ ，可以将微观状态数目的对数（熵）展开，并利用关系

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln \Omega_r(E_0, N_0)}{\partial E_0} &= \beta = \frac{1}{kT}, \quad \text{或} \quad \frac{\partial S_r}{\partial E_0} = \frac{1}{T} \\ \frac{\partial \ln \Omega_r(E_0, N_0)}{\partial N_0} &= \alpha = -\beta\mu = -\frac{\mu}{kT}, \quad \text{或} \quad \frac{\partial S_r}{\partial N_0} = -\frac{\mu}{T} \end{aligned} \quad (2.5.8)$$

得到

$$P_{GC}(E, N) = \frac{1}{Z_G} \Omega(E, N) e^{-\beta E - \alpha N} = \frac{1}{Z_G} \Omega(E, N) e^{-\frac{(E - \mu N)}{kT}} \quad (2.5.9)$$

巨配分函数 $Z_G(T, V, \mu)$ 由归一化条件定出

$$Z_G(T, V, \mu) = \sum_N \int dE \frac{d\Sigma(E, N)}{dE} e^{-\beta E - \alpha N} = \sum_N \sum_s e^{-\beta H - \alpha N} \quad (2.5.10)$$

巨配分函数可以用正则配分函数表示出来，这只要注意到 N 个粒子的正则配分函数为

$$Z_C(N) = \int dE \frac{d\Sigma(E, N)}{dE} e^{-\beta E}$$

则

$$Z_G(T, V, \mu) = \sum_N Z_C(N) e^{-\alpha N} \quad (2.5.11)$$

这个分布称为巨正则分布. 这里引入的量 μ 称为系统的化学势, 其物理含义将在后面的章节逐步阐明. 在热力学中, 通常用 T 和 μ 比较方便, 在统计物理中, 则 β 和 α 比较方便, 我们将不做严格的规定, 而是视问题的方便随时在这两套符号中切换, 在个别公式中, 可能会出现两套符号混用的情况. 在巨正则系综, 粒子数的平均值为

$$\langle N \rangle = - \left(\frac{\partial \ln \Omega_G}{\partial \alpha} \right)_\beta \quad (2.5.12)$$

粒子数的涨落为

$$\begin{aligned} \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle &= - \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \alpha} \right)_\beta = kT \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_T \\ &= -kT \frac{\langle N \rangle^2}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{\langle N \rangle^2 kT}{V} K_T \end{aligned} \quad (2.5.13)$$

能量的平均值为

$$\langle E \rangle = - \left(\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta} \right)_\alpha \quad (2.5.14)$$

能量的涨落为

$$\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = - \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \right)_\alpha = kT^2 \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_\alpha \quad (2.5.15)$$

这个公式表面上与正则系综中的对应公式非常像, 但实际上并不相同, 这里, 求导时保持 α 不变, 而正则系综中保持不变的是粒子数, 对应于这里的平均粒子数 $\langle N \rangle$. 为了与正则系综的结果比较, 可以变换上式, 把 α 不变转换到 $\langle N \rangle$ 不变的情形.

把 $\langle E \rangle$ 看成是 $\langle N \rangle$ 和 T 的函数, 而 $\langle N \rangle$ 是 α 和 T 的函数. 这里及此后的运算中, 体积 V 恒定, 故不写出. 这样就有

$$\left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_\alpha = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{\langle N \rangle} + \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \langle N \rangle} \right)_T \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial T} \right)_\alpha$$

由

$$d\langle E \rangle = TdS + \mu d\langle N \rangle = C_V dT + \left(\mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{\langle N \rangle} \right) d\langle N \rangle$$

上式的第二个等式使用了 Maxwell 关系 $\left(\frac{\partial S}{\partial \langle N \rangle} \right)_T = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{\langle N \rangle}$. 由此得到

$$\left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \langle N \rangle} \right)_T = \mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{\langle N \rangle}$$

而

$$\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial T} \right)_\alpha = - \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_{\langle N \rangle} \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \alpha} \right)_T$$

由

$$\alpha = - \frac{\mu}{kT}$$

对 T 求导

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_{\langle N \rangle} = -\frac{1}{k} \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{\langle N \rangle} - \frac{\mu}{T^2} \right) = \frac{1}{kT^2} \left(\mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{\langle N \rangle} \right)$$

由(2.5.13)

$$\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \alpha}\right)_T = -\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = -\frac{\langle N \rangle^2 kT}{V} K_T$$

于是

$$\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = kT^2 \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{\langle N \rangle} + \left(\mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{\langle N \rangle} \right)^2 \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle$$

即

$$\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = kT^2 C_V + \frac{\langle N \rangle^2 kT}{V} K_T \left(\mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{\langle N \rangle} \right)^2 \quad (2.5.16)$$

与正则系综的能量涨落相比，多了第二项，这一项显然是粒子数的涨落带来的能量的涨落。

类似于正则系综，利用最陡下降法计算积分，可以得到

$$\Omega_G = \langle E \rangle - TS - \mu \langle N \rangle = -kT \ln Z_G \quad (2.5.17)$$

这里 Ω_G 为广势函数，其变量为 (T, V, μ) 或 (β, V, α) 。

与讨论正则系综时类似，注意到粒子数实际上非常大，可以把对于粒子数的求和换为积分，这样，巨配分函数就成为

$$Z_G = \int dN \int \frac{dE}{\Delta E} \frac{\partial \Sigma(E, N)}{\partial E} \Delta E e^{-\beta E - \alpha N} = \int dN \int \frac{dE}{\Delta E} e^{S(E, N)/k - \beta E - \alpha N}$$

这里，

$$S(E, N) = k \ln \Omega(E, N) \equiv k \ln \left(\frac{\partial \Sigma(E, N)}{\partial E} \Delta E \right)$$

是系统处于粒子数为 N ，能量为 E 的宏观状态时的熵。被积函数的极大值由 e 指数上部分的极大确定，由一阶导数为零得到

$$\frac{\partial S(E, N)}{\partial E} = \beta = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial S(E, N)}{\partial N} = \alpha = -\frac{\mu}{T}$$

由上述方程，即可求出极值对应的能量 $\langle E \rangle$ 和粒子数 $\langle N \rangle$ 。把 e 指数上的因子 $S(E,$

$N)/k - \beta E - \alpha N$ 在 $(\langle E \rangle, \langle N \rangle)$ 展开,

$$\begin{aligned}
 S(E, N)/k - \beta E - \alpha N &= S(\langle E \rangle, \langle N \rangle)/k - \beta \langle E \rangle - \alpha \langle N \rangle \\
 &+ \frac{1}{2k} \left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_{\langle E \rangle, \langle N \rangle} (E - \langle E \rangle)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E \partial N} \right)_{\langle E \rangle, \langle N \rangle} (E - \langle E \rangle)(N - \langle N \rangle) \right. \\
 &+ \left. \left(\frac{\partial^2 S}{\partial N^2} \right)_{\langle E \rangle, \langle N \rangle} (N - \langle N \rangle)^2 \right] \\
 &+ \dots
 \end{aligned} \tag{2.5.18}$$

下标 $\langle E \rangle, \langle N \rangle$ 表示求导后, 用 $E = \langle E \rangle, N = \langle N \rangle$ 代入.

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_{\langle E \rangle, \langle N \rangle} &= \left(\frac{\partial \beta}{\partial \langle E \rangle} \right)_{\langle N \rangle} = -\frac{1}{C_V T^2} \\
 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E \partial N} \right)_{\langle E \rangle, \langle N \rangle} &= -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial \langle N \rangle} \right)_{\langle E \rangle} \\
 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial N^2} \right)_{\langle E \rangle, \langle N \rangle} &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu}{\partial \langle N \rangle} \right)_{\langle E \rangle} - \frac{\mu}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial \langle N \rangle} \right)_{\langle E \rangle} \\
 &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu}{\partial \langle N \rangle} \right)_T + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{\langle N \rangle} \left(\frac{\partial T}{\partial \langle N \rangle} \right)_{\langle E \rangle} - \frac{\mu}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial \langle N \rangle} \right)_{\langle E \rangle}
 \end{aligned}$$

再利用

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \langle N \rangle} \right)_T = -\frac{V^2}{\langle N \rangle^2} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{V}{\langle N \rangle^2} K_T$$

和(2.5.13), 得到

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial N^2} \right)_{\langle E \rangle, \langle N \rangle} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu}{\partial \langle N \rangle} \right)_{\langle E \rangle} = -\frac{V}{\langle N \rangle^2 T K_T} - \frac{1}{T^2} \left(\mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{\langle N \rangle} \right) \left(\frac{\partial T}{\partial \langle N \rangle} \right)_{\langle E \rangle}$$

于是, (2.5.18) 可以写成

$$\begin{aligned}
 S(E, N)/k - \beta E - \alpha N &= -\frac{1}{kT} (\langle E \rangle - TS(\langle E \rangle, \langle N \rangle) + \mu \langle N \rangle) \\
 &- \frac{1}{2k} \left[\frac{1}{C_V T^2} \Delta E^2 + 2 \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial N} \right)_E \Delta E \Delta N \right. \\
 &+ \left. \left[\frac{V}{N^2 T K_T} + \frac{1}{T^2} \left(\mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_N \right) \left(\frac{\partial T}{\partial N} \right)_E \right] \Delta N^2 \right] + \dots
 \end{aligned} \tag{2.5.19}$$

其中, $\Delta E = E - \langle E \rangle, \Delta N = N - \langle N \rangle$. 做变量变换, $X = E + C_V \left(\frac{\partial T}{\partial \langle N \rangle} \right)_{\langle E \rangle} N$, 则

$\Delta X = \Delta E + C_V \left(\frac{\partial T}{\partial \langle N \rangle} \right)_{\langle E \rangle} \Delta N$, (2.5.19) 变为

$$\begin{aligned}
 S(E, N)/k - \beta E - \alpha N &= -\frac{1}{kT} (\langle E \rangle - TS(\langle E \rangle, \langle N \rangle) \langle E \rangle + \mu \langle N \rangle) \\
 &- \frac{1}{2k} \left[\frac{1}{C_V T^2} \Delta X^2 + \frac{V}{N^2 T K_T} \Delta N^2 \right] + \dots
 \end{aligned} \tag{2.5.20}$$

在得到上式时, 利用了如下关系

$$C_V \left(\frac{\partial T}{\partial \langle N \rangle} \right)_{\langle E \rangle} = -\mu + T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{\langle N \rangle}$$

这只要注意到在体积固定时,

$$d\langle E \rangle = TdS + \mu d\langle N \rangle = C_V dT + \left(\mu + T \left(\frac{\partial S}{\partial \langle N \rangle} \right)_T \right) d\langle N \rangle = C_V dT + \left(\mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{\langle N \rangle} \right) d\langle N \rangle$$

第二步使用了 Maxwell 关系 $\left(\frac{\partial S}{\partial \langle N \rangle} \right)_T = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{\langle N \rangle}$, 即可得到.

这样, 巨配分函数可以求出为

$$\begin{aligned} Z_G &= \exp \left\{ -\frac{\Omega_G}{kT} \right\} \int \frac{dX'}{\Delta E} dN e^{-\frac{1}{2kC_V T^2} \Delta X^2 - \frac{V}{2N^2 kTK_T} \Delta N^2} \\ &= \exp \left\{ -\frac{\Omega_G}{kT} \right\} \frac{2\pi N kT}{\Delta E} \sqrt{\frac{C_V T K_T}{V}} \end{aligned}$$

其中 $\Omega_G = E - TS + \mu N$ 为与极值对应的广势函数. 对上式取对数, 注意到 Ω_G 是广延量, 数量级为 N , 则略去数量级为 $\ln N$ 的项之后, 就得到

$$\Omega_G = -kT \ln Z_G \quad (2.5.21)$$

由上面的计算可得, 巨正则分布是粒子数和能量与粒子数的线性组合 $X = E + C_V \left(\frac{\partial T}{\partial \langle N \rangle} \right)_{\langle E \rangle}$ 的高斯分布

$$P_{GC}(E, N) = \frac{\Delta E}{2\pi \langle N \rangle kT} \sqrt{\frac{V}{C_V T K_T}} e^{-\frac{1}{2kC_V T^2} \left(\Delta E + C_V \left(\frac{\partial T}{\partial \langle N \rangle} \right)_{\langle E \rangle} \Delta N \right)^2 - \frac{V}{2\langle N \rangle^2 kTK_T} \Delta N^2} \quad (2.5.22)$$

由这个分布立即得到平均能量和平均粒子数分别为 $\langle E \rangle$ 和 $\langle N \rangle$, 即能量和粒子数的平均值即为极值对应的最可概值, 而涨落为

$$\begin{aligned} \langle \Delta N^2 \rangle &= \frac{\langle N \rangle^2 kTK_T}{V} \\ \langle \Delta X^2 \rangle &= C_V kT^2 \\ \langle \Delta X \Delta N \rangle &= 0 \end{aligned}$$

求出能量的涨落为

$$\langle \Delta E^2 \rangle = C_V kT^2 + \left(\mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{\langle N \rangle} \right)^2 \frac{\langle N \rangle^2 kTK_T}{V}$$

与通过完整的巨正则分布所得结果(2.5.16)相同. 如果计算 E 和 N 的高阶矩, 则完整分布的结果和近似结果有差别. 如果 C_V 和 (或) K_T 发散, 对应于临界点, 则这里的分析无效, 需要考虑展开的更高阶项, 但关系式(2.5.21)仍然成立.

对于理想气体, $K_T = -\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial P})_T = \frac{1}{P}$, $\mu - T(\frac{\partial \mu}{\partial T})_{V,N} = \frac{3}{2}k = \frac{\langle E \rangle}{\langle N \rangle}$, 得到

$$\begin{aligned}\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle &= \langle N \rangle \\ \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle &= kT^2 C_V + \frac{\langle E \rangle^2}{\langle N \rangle}\end{aligned}$$

利用 $C_V = \frac{3}{2}\langle N \rangle k$, 得到巨正则系综的能量涨落与正则系综的能量涨落之比为

$$\frac{\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle_G}{\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle_C} = \frac{5}{2}$$

最后, 介绍 $T-P$ 系综, 这是由给定温度, 压强和粒子数的系统构成的系综. 类似于前面的讨论, 把研究的系统看成一个大的孤立系的一小部分, 系统的粒子数固定. 当系统的能量为 E , 体积为 V 时, 对应的孤立系统的微观状态数是

$$\Omega(E, V)\Omega_r(E_0 - E, V_0 - V)$$

按照等概率假设, 系统取能量 E , 体积 V 的概率是

$$P_{TP}(E, V) \propto \Omega(E, V)\Omega_r(E_0 - E, V_0 - V) = \Omega(E, V)e^{S_r(E_0 - E, V_0 - V)/k}$$

把环境的熵对于 E 和 V 展开

$$\begin{aligned}S_r(E_0 - E, V_0 - V) &= S_r(E_0, V_0) + \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V E + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E V + \dots \\ &= S_r(E_0, V_0) - \frac{1}{T}E - \frac{P}{T}V + \dots\end{aligned}$$

略去高次项, 代入前式得到

$$P_{TP}(E, V) \propto \Omega(E, V)e^{-\frac{E}{kT} - \frac{PV}{kT}}$$

于是, 归一化的分布为

$$P_{TP}(E, V) = \frac{1}{Z_{TP}}\Omega(E, V)e^{-\frac{E}{kT} - \frac{PV}{kT}} = \frac{1}{Z_{TP}}\Omega(E, V)e^{-\beta E - \beta PV} \quad (2.5.23)$$

归一化常数 Z_{TP} 为

$$Z_{TP} = \sum_V \sum_s \Omega(E, V)e^{-\frac{E}{kT} - \frac{PV}{kT}}$$

能量和体积均均为连续变量, 设想把体积从 0 到 V 以一小量 δV 分段, 能量以 ΔE 分段, 则

$$Z_{TP} = \int \frac{dE}{\Delta E} \frac{dV}{\delta V} \Omega(E, V)e^{-\frac{E}{kT} - \frac{PV}{kT}} = \int \frac{dV}{\delta V} Z_C(T, V)e^{-\frac{PV}{kT}} \quad (2.5.24)$$

利用最陡下降法计算积分,可以得到(略去量级小于 N 的项)

$$G = \langle E \rangle - TS + P\langle V \rangle = -kT \ln Z_{TP} \quad (2.5.25)$$

这里,平均能量 $\langle E \rangle$ 和平均体积 $\langle V \rangle$ 均是 T, P 和 N 的函数,从而 G 也是 T, P 和 N 的函数. G 称为系统的吉布斯自由能. 其微分为

$$dG = d\langle E \rangle - d(TS) + d(P\langle V \rangle) = -SdT + \langle V \rangle dP \quad (2.5.26)$$

$$\begin{aligned} \langle V \rangle &= \frac{1}{Z_{TP}} \int \frac{dV}{\Delta V} \sum_s V e^{-\beta E - \beta P V} = - \left(\frac{\partial \ln Z_{TP}}{\partial(\beta P)} \right)_\beta \\ \left(\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial(\beta P)} \right)_\beta &= - \langle (V - \langle V \rangle)^2 \rangle \end{aligned}$$

即体积的涨落为

$$\langle (V - \langle V \rangle)^2 \rangle = - \left(\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial(\beta P)} \right)_\beta = \langle V \rangle kT K_T \quad (2.5.27)$$

类似巨正则系综,能量的涨落为

$$\begin{aligned} \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle &= kT^2 \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{\beta P} \\ &= kT^2 \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{\langle V \rangle} + kT^2 \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \langle V \rangle} \right)_T \left(\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial T} \right)_{\beta P} \end{aligned}$$

由

$$d\langle E \rangle = TdS - Pd\langle V \rangle = C_V dT - \left(P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\langle V \rangle} \right) dV$$

即

$$\left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \langle V \rangle} \right)_T = - \left(P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\langle V \rangle} \right)$$

而

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial T} \right)_{\beta P} &= - \left(\frac{\partial(\beta P)}{\partial T} \right)_{\langle V \rangle} \left(\frac{\partial V}{\partial(\beta P)} \right)_T \\ &= - \frac{1}{T} \left(P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\langle V \rangle} \right) \langle (V - \langle V \rangle)^2 \rangle \end{aligned}$$

即

$$\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = kT^2 C_V + kT \left(P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\langle V \rangle} \right)^2 \langle (V - \langle V \rangle)^2 \rangle \quad (2.5.28)$$

其中第二项为体积涨落导致的能量涨落. 对于理想气体, $T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} = P$, 得到

$$\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = C_V k T^2$$

与固定体积时相同.

除了临界点外, $T - P$ 分布同样也可以表示为高斯分布

$$P_{TP}(E, V) = \frac{1}{2\pi kT} \frac{1}{\sqrt{C_V T \langle V \rangle K_T}} e^{-\frac{1}{2kC_V T^2} \left(\Delta E + C_V \left(\frac{\partial T}{\partial \langle V \rangle} \right)_{\langle E \rangle} \Delta V \right)^2 - \frac{1}{2\langle V \rangle k T K_T} \Delta V^2} \quad (2.5.29)$$

$$\int dE dV P_{TP}(E, V) = 1 \quad (2.5.30)$$

在下一章将证明, 关系式 (2.5.3), (2.5.17) 和 (2.5.25) 在不能使用最陡下降法近似的情况下也是正确的.

在前面的讨论中, 强调了系统的粒子数是宏观的, 但这一点并不必要, 对于正则系综和 $T - P$ 分布, 研究的系统可以只包含一个粒子. 前提是这个粒子与环境的相互作用要非常小, 小到相对于它自身的能量可以忽略. 也就是说, 粒子与环境的相互作用只是提供了一个粒子与环境交换能量的途径, 整个系统的能量还能够写成粒子的能量与环境的能量之和. 当然, 此时, 在计算配分函数时, 最陡下降法不再成立. 但是, 对于单个粒子, 其积分的重数很小, 可以用常规的方法计算. 在正则系综下, 如果考虑满足上述要求的单个粒子处于一个温度恒定的环境下, 则这个粒子的能量分布为

$$W(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{q} e^{-\beta \varepsilon} D(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.5.31)$$

以及按照状态的分布为

$$\rho(\varepsilon) \propto e^{-\beta \varepsilon}$$

这就是熟知的玻尔兹曼分布. 例如, 对于理想气体, $\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + U(\mathbf{r})$, 其中 $U(\mathbf{r})$ 是粒子的势能.

$$\rho(\varepsilon) = \frac{1}{q} e^{-\beta \left(\frac{p^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \right)}$$

例题 2.2. 二能级系统和负温度

解:

考虑一个二能级系统. 系统由 N 个粒子组成, 每个粒子只能处于二个能级之一, 设这二个能级为 0 和 ε , 对应的简并度分别为 g_0 和 g_1 , 若处于上下能级的粒子数分别为 N_+

和 N_- , $N_+ + N_- = N$, 则系统的微观状态数和能量分别为

$$\Omega = \frac{N!g_0^{N_-}g_1^{N_+}}{N_+!N_-!}$$

$$E = N_+\varepsilon$$

系统的熵

$$S = k \ln \Omega = k \left(N \ln N - N_+ \ln \frac{N_+}{g_1} - N_- \ln \frac{N_-}{g_0} \right)$$

温度为

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{dS}{dN_+} = \frac{k}{\varepsilon} \ln \frac{N_-g_1}{N_+g_0} = \frac{k}{\varepsilon} \ln \frac{N\varepsilon - E}{E} + \frac{k}{\varepsilon} \ln \frac{g_1}{g_0}$$

为简单起见, 考虑 $g_0 = g_1$ 的特殊情况. 当 $E \rightarrow 0$ 时, 几乎所有的粒子都处于下面的能级, 对应于温度 $T \rightarrow 0$, 随着在上能级的粒子数增加, 温度不断上升, 当上能级的粒子数为 $N/2$ 时, $N\varepsilon - E = E$, 温度为无穷大, 继续增加上能级的粒子数, 则 $N\varepsilon - E < E$, 温度为负, 在上能级的粒子数过半时, 温度经历从正无穷大到负无穷大的改变, 随着上能级粒子数的继续增加, 温度的绝对值逐步减小, 并在所有粒子都到达上能级时趋于 0. 这个图像对于 $g_0 \neq g_1$ 也成立, 只是温度达到无穷大的粒子分布成为 $\frac{N_-}{N_+} = \frac{g_0}{g_1}$.

从上述分析可见, 负温度的出现是由于能级有上界, 粒子数的分布发生反转造成的. 显然, 负温度是比正温度更高的温度. 熵在两个能级的粒子数相同时最大.

2.6 另一种观点

马上庚认为, 统计热力学的基本假定可以归结为

$$S = k \ln \Omega(E, V, N)$$

而 Ω 为系统的微观状态数, 是一个超大数, 而熵则为大数 (正比于 N). 所以, 问题就归结到如何计算 Ω , 依照定义,^①

$$\Omega = \sum_s \delta(E - H(s)) \quad (2.6.1)$$

这里 s 是微观态的标记. 由前面的讨论,

$$\Sigma(E) = \sum_s \theta(E - H(s))$$

^① 这样写对应的是 $\omega(E)$, 与 $\Omega(E)$ 相差一个因子 Δ , 前已说明, 在计算熵时, 二者之间没有差别.

给出相同的熵 (差别最多为 $\ln N$ 的量级). 于是, 我们还能够找到其他的计算规则. 上面的定义和规则都是给定了系统的能量, 而能量不是一个容易控制的参量, 与此相应的温度则更容易控制, 于是, 可以制定以 T 为参数的计算规则.

(一): 定温法则

现在把 (2.6.1) 中的 $\delta(E - H)$ 改成

$$\Delta(E - H) \equiv e^{-\beta(H-E)} \quad (2.6.2)$$

令

$$\bar{\Omega}(E) = \sum_s \Delta(E - H) \quad (2.6.3)$$

$\beta > 0$, 其值待稍后再定. 注意: 在 (2.6.1), 我们只对能量为 E 的状态求和, 并取每个状态的权重相同. 在 (2.6.3), 所有状态都被求和, 但不同状态有不同的权重. 每个状态的权重和 $e^{-\beta H(s)}$ 成正比. 表面上看来, (2.6.3) 的含义十分含糊.

$\Delta(E - H)$ 和 $\delta(E - H)$ 当然不一样. 所以 $\bar{\Omega}$ 和 Ω 也不一样, 它俩的关系是

$$\begin{aligned} \bar{\Omega}(E) &= \sum_s \int dE' \Delta(E - E') \delta(E' - H(s)) \\ &= \int dE' \Omega(E') e^{-\beta(E' - E)} \\ &= \int dE' e^{S(E')/k - \beta(E' - E)} \end{aligned} \quad (2.6.4)$$

假设 $\partial S(E')/\partial E' > 0$, 则 $\Omega(E')$ 随 E' 剧增. E' 为大数, 故 $e^{-\beta E'}$ 随 E' 剧减. 因此 (2.6.4) 的积分函数为一尖峰, 其极大值可由

$$\frac{\partial}{\partial E'} [S(E')/k - \beta(E' - E)] = 0 \quad (2.6.5)$$

决定, 即 $\partial S(E')/\partial E' = k\beta$. 现在选定

$$k\beta = \frac{1}{T} \equiv \frac{\partial S(E)}{\partial E} \quad (2.6.6)$$

如此, 则 (2.6.4) 的积分函数的极大值在 $E' = E$. 既然 $S(E')$, E' 都是大数, 我们可用前一节所用的方法来求这积分. 把 $S(E')$ 展开, 只留到二次项:

$$\begin{aligned} \bar{\Omega}(E) &\approx e^{S(E)/k} \int dE'' e^{-(E'')^2/2K} \\ E'' &\equiv E' - E \end{aligned} \quad (2.6.7)$$

$$\frac{1}{K} \equiv -\frac{1}{k} \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = \left(T^2 \frac{\partial E}{\partial T} \right)^{-1} \quad (2.6.8)$$

因为 S , E , E' 都和 N 成正比, 所以 K 也是, 并且 (2.6.7) 的积分函数是一尖峰, 其宽为 $\sqrt{2\pi K} \propto \sqrt{N}$. 所以 E'' 积分的结果是 $\sqrt{2\pi K}$, 因此

$$S(E) = k \ln \bar{\Omega}(E) - \frac{1}{2} k \ln(2\pi K) \quad (2.6.9)$$

$$\ln \bar{\Omega} \propto N, \quad \ln K \sim \ln N \quad (2.6.10)$$

所以, 只要 N 很大, $\ln N$ 可以略去,

$$\begin{aligned} S(E) &= k \ln \bar{\Omega}(E) \\ \bar{\Omega}(E) &= \sum_s e^{-(H(s)-E)/kT} \end{aligned} \quad (2.6.11)$$

也就是说, $\Delta(E-H)$ 和 $\delta(E-H)$ 虽不同, 但只要 N 很大, 它们就有完全一样的结果. 原因是 $\Delta(E-H)$ 大致切去了高能的状态. 它虽不压抑低能量的状态 (反而增加其权重), 但低能量的状态为数太少, 因此真正在 $\bar{\Omega}(E)$ 里起作用的是能量为 E 左右的各状态. 在 (2.6.11) 中 T 和 E 的关系还得透过 (2.6.6), 这不大方便. 因为温度 T 比较容易测定, 而能量 E 不容易, 所以最好把 E 消去, 把 T 留下. 令

$$F = -kT \ln Z_C, \quad Z_C = \sum_s e^{-H(s)/kT} \quad (2.6.12)$$

则从 (2.6.11) 可得

$$\begin{aligned} Z_C &\approx e^{S(E)/k} e^{-E/kT} \\ F &= E - TS \end{aligned} \quad (2.6.13)$$

这是定温热势能, 当然就是亥姆霍茨自由能. S 可以直接由微分得来. Z_C 叫作定温配分函数.

(2.6.12) 的计算中, T 是固定的. 所以, 这个求 F 再求 S 的方法叫做定温法则. 它和以上的定能法则有一样的效果. 在计算过程中, 它比定能法则方便.

(二): 限能法则

既然可以把 (13) 中的 $\delta(E-H)$ 改成 $\Delta(E-H)$, 我们当然也可以把它改成 $\theta(E-H)$ 也就是不计能量大于 E 的形象. 证明很简单:

$$\begin{aligned} \sum_s \theta(E-H(s)) &= \int dE' \theta(E-E') \Omega(E') \\ &= e^{S(E)} \int_0^E dE' e^{S(E')/k - S(E)/k} \\ &\approx e^{S(E)/k} \int_0^\infty dX e^{-\frac{X}{T} - \frac{X^2}{2K}} \end{aligned} \quad (2.6.14)$$

式中 $X \equiv E - E'$, K 是由 (20) 定义. 所以, 只要 N 很大,

$$S(E) = k \ln \sum_s \theta(E - H(s)) \quad (2.6.15)$$

我们叫这计算步骤为**限能法则**, 这法则在某些计算中, 十分有用. 在一般讨论中也相当有用.

(三): 定压定温法则

以上的计算法则中, 我们已经假定物体的各状态都有一定的体积 V . 如果状态空间包括了不同体积的状态, 则体积 $\hat{V}(s)$ 和能量 $H(s)$ 一样, 也成了状态 s 的函数. 以上的各法则的名字, 应加上**定容**二字. 例如**定容定能法则**. 计算式子也该改写一下. 例如 (13) 该写做

$$\Omega(E, V) = \sum_s \delta(E - H(s)) \delta(V - \hat{V}(s)) \quad (2.6.16)$$

$$S(E, V) = \ln \Omega(E, V)$$

我们可以依样画葫芦, 把 $\delta(V - \hat{V})$ 改成

$$\Delta(V - \hat{V}) \equiv e^{-p(V - \hat{V})/kT}$$

$$\frac{P}{T} = \frac{\partial S(E, V)}{\partial V} \quad (2.6.17)$$

此地 P 正好是物体所受的压强. T 是温度. 如此我们可以得到**定能定压法则**. 我们可以把 $\delta(E - H)$ 也同时换成 $\Delta(E - H)$, 则得**定温定压法则**. 这两种法则的计算步骤和以上的各法则相似, 读者可以自己推出, 作为练习. 在这里只提一下**定温定压热势能**, 即吉布斯自由能 G 的定义:

$$G = -kT \ln Z_{TP}$$

$$Z_{TP} = \sum_s e^{-(H(s) + pV(s))/kT} \quad (2.6.18)$$

还是 (2.6.12) 的推广. Z_{TP} 为**定温定压配分函数**.

(2.6.13) 之推广为

$$G = E - TS + pV$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (2.6.19)$$

(四): 开放法则

在以上诸法则中, 每个状态的分子总数假定为是一样的. 现在, 如果不同分子数的状态也包括在状态空间内, 则分子数 $\hat{N}(s)$ 也成了状态的函数. 以上的法则都在收集状态

时用了 $\delta(N - \hat{N}(s))$ 以确定分子数为 N . 我们又可以沿例把 $\delta(N - \hat{N}(s))$ 换成

$$\begin{aligned} \Delta(N - \hat{N}(s)) &= e^{(\hat{N}(s) - N)\mu/kT} \\ \frac{\mu}{T} &= \left(\frac{\partial S(E, V)}{\partial N} \right)_E \end{aligned} \quad (2.6.20)$$

μ 正是分子的化学势. 我们又可以依据写出一大堆法则来. 在此只提一下最常用的定温开放法则, 熵可用以下式子求:

$$\begin{aligned} S(E, N) &= \ln \tilde{\Omega}(E, N) \\ \tilde{\Omega}(E, N) &= \sum_s e^{-(H(s) - \mu \hat{N}(s) - E + \mu N)/kT} \end{aligned} \quad (2.6.21)$$

这是 (2.6.11) 的推广. 这法则可以直接以 μ, T 为定值来计算一个定温开放热势能广势函数 Ω_G :

$$\begin{aligned} \Omega_G &= -T \ln Z_G \\ Z_G &= \sum_s e^{-(H(s) - \mu \hat{N}(s))/kT} \end{aligned} \quad (2.6.22)$$

Z_G 为定温开放配分函数.

然后熵和分子数可由 Ω 的微分得来

$$\begin{aligned} \Omega_G &= E - TS - \mu N \\ S &= - \left(\frac{\partial \Omega_G}{\partial T} \right)_\mu \\ N &= - \left(\frac{\partial \Omega_G}{\partial \mu} \right)_T \end{aligned} \quad (2.6.23)$$

以上是 (2.6.12), (2.6.13) 之推广.

开放一词的用意本是指分子不必按硬性限制在物体中. 但是不开放物系的熵, 仍可以用这法则计算.

(五): 极大值法则

平衡态所容许的所有的微观状态是一极大值. 因此, 基本假设就是一个熵为极大值的假设. 在许多计算中, 这极大的特性十分有用. 以上的诸法则也可以看作求极大值的结果. 我们用定温法则来说明这一点.

令 $\hat{A}(s)$ 为一大值变数. 用它的值, 我们可以把状态空间分成区域. 每区之 $A(s)$ 值为一定. 令

$$\Omega(A) \equiv \sum_s \delta(A - \hat{A}(s)) \equiv e^{S(A)/k} \quad (2.6.24)$$

用以上用惯了的尖峰积分法, 得

$$\begin{aligned} S(A) &= k \ln \bar{\Omega}(A) \\ \bar{\Omega}(A) &= \sum_s e^{-\alpha(\hat{A}(s)-A)} \\ \alpha &= \frac{\partial S(A)}{\partial A} \\ A &= \frac{\sum_s \hat{A}(s) e^{-\alpha \hat{A}(s)}}{\sum_s e^{-\alpha \hat{A}(s)}} = \langle \hat{A} \rangle \end{aligned} \quad (2.6.25)$$

我们现在问: 该选用什么 $\alpha \hat{A}(s)$, 才能使 S 为极大而且 $\langle H \rangle = E$? $\langle H \rangle$ 的定义是

$$\langle H \rangle = \frac{\sum_s H(s) e^{-\alpha \hat{A}(s)}}{\sum_s e^{-\alpha \hat{A}(s)}} \quad (2.6.26)$$

$\langle H \rangle$ 是能量在该区域的平均值. 因为 H 为大值函数, $H(s)$ 之值在区内几乎所有地方都是 $\langle H \rangle$. 选择 $\alpha \hat{A}(s)$ 的意思是选择每个 s 的 $\alpha \hat{A}(s)$ 值. 为了求 S 之极大值, 必须解

$$\frac{\partial}{\partial \hat{A}(s)} [S/k - \beta \langle H \rangle] = 0 \quad (2.6.27)$$

β 为「外力系数」. 微分的结果是 (稍加整理后):

$$\alpha(\hat{A}(s) - \langle \hat{A} \rangle) - \beta(H(s) - \langle H \rangle) = 0$$

即 $\alpha \hat{A}(s) = \beta H(s)$ 为最佳选择. 这答案当然就是定温法则. 以上的诸法则也可以用类似步骤得来.

这极大值法则有用的地方, 当然不是导出以上诸法则, 而是导出近似的计算法则. 例如, 当 $H(s)$ 太复杂, 以致于定温法则中 Z 的计算太难, 我们可以用一较简单的 $H'(s)$ 取代 $H(s)$. $H'(s)$ 中含有几个可以调整的参数 $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m$. 然后用

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_i} [S/k - \beta \langle H' \rangle] = 0, \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (2.6.28)$$

来决定各 α_i 之值使 S 为极大, 同时限 $\langle H \rangle$ 为一定值. 以后, 我们常用的平均场近似就可 用这方法求出. 注意, 如果令

$$\rho(s) \equiv \frac{e^{-\alpha \hat{A}(s)}}{\sum_s e^{-\alpha \hat{A}(s)}} \quad (2.6.29)$$

则 (37) 的 S 可写作

$$S = -k \sum_s \rho(s) \ln \rho(s) \quad (2.6.30)$$

这是一种常见的写法.

请务必注意以上的 $\hat{A}(s)$ 必须是一大值变量, 即 N 量级大数, 以上的各结果才有意义. 所有的法则都是从基本假设得来. 除了这假设之外, 没有其他假设, 不需要其他观

念. 许多人喜欢用 (2.6.30) 为起点, 然后用 S 极大的条件来定 $\rho(s)$. 这当然就是此地讲的极大值法则. (2.6.30) 这个写法, 虽然普遍地被采用, 当作最基本式子, 但它的特别形式却稍有神秘感. 此地的讨论指出, 它和定能法则, 限能法则, 及以上所有法则都一样. 这形式只是一种特别的写法而已.

以上所有这些计算法则, 都是有相同的效果, 只是细节不同. 它们都是统计活动范围内微观状态的数目. 这活动范围的划定, 或用 $\delta(E - H)$, 或用 $e^{-(H-E)/kT}$, 或用 $\delta(V - \hat{V})$, 或用 $e^{-(\hat{V}-V)p/kT}$ 等等, 都没有关系, 结果都一样.

这些法则的导出, 并不需要新概念的介入, 它们只是把基本假设写成各种形式而已. 各种热力学势能也只是各种总体坐目标特别组合而已. 当然这些组合在热力学中, 有特别的意义.

2.7 位力定理和能量均分定理

由系综分布, 可以得到一个非常一般的重要等式: 位力定理. 在微正则系综中已经证明过这个定理. 在正则系综下, 其证明更加直接了当. 首先计算如下平均值

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle$$

这里 x_i 是 $6N$ 个变量 (q, p) 中的任意一个. 在正则分布下

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{1}{Z_C} \int d\omega x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \exp(-\beta H)$$

其中 $d\omega = \frac{dq dp}{N! h^{3N}}$, 对 x_j 做分部积分,

$$\begin{aligned} \frac{1}{Z_C} \int d\omega x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \exp(-\beta H) &= -\frac{1}{\beta} \frac{1}{Z_C} \int d\omega_{(j)} x_i \exp(-\beta H) \Big|_{x_{jL}}^{x_{jU}} \\ &\quad + \frac{1}{\beta} \frac{1}{Z_C} \int d\omega \frac{\partial x_i}{\partial x_j} \exp(-\beta H) \end{aligned}$$

其中 $d\omega_{(j)}$ 表示扣除 x_j 以后的积分元. 右方的第一项的上下限为 x_j 的上下限, 若 x_j 为位置坐标, 其上下限为容器的两个边, 对应于无限大的势能, 而如果 x_j 是动量坐标, 则其上下限为 $\pm\infty$, 对应于无限大的动能, 从而第一项为 0. 第二项中的导数 $\frac{\partial x_i}{\partial x_j} = \delta_{ij}$, 余下的积分恰为配分函数 Z_C , 于是

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{1}{\beta} \delta_{ij}$$

这样, 就得到了位力定理

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \delta_{ij} kT \quad (2.7.1)$$

如果取 $x_i = x_j = q_i$, 由哈密顿运动方程, $\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i$,

$$\langle q_i \dot{p}_i \rangle = -kT$$

如果取 $x_i = x_j = p_i$, 则 $\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i$, 于是

$$\langle p_i \dot{q}_i \rangle = kT$$

上式对所有 $3N$ 个 i 求和, 得到

$$\sum_{i=1}^{3N} \langle p_i \dot{q}_i \rangle = 3NkT$$

在很多情况下, 系统的哈密顿量是其广义坐标的二次式

$$H = \sum_i^f A_i p_i^2 + \sum_i^f B_i q_i^2$$

这里 p_i 和 q_i 是互为共轭的正则动量和坐标, A_i 和 B_i 是问题中的常量, 则

$$\sum_{i=1}^f \left(p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} + q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = 2H$$

于是, 利用前面的结果得到

$$\langle H \rangle = f kT$$

也就是说, 哈密顿中的每一个平方项对内能贡献一项 $\frac{1}{2}kT$, 对热容量贡献一项 $\frac{1}{2}k$, 这一结果被称之为能量均分原理.

注意到 $\dot{p}_i = F_i$, 得到如下结果

$$\sum_{i=1}^N \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \rangle = -3NkT$$

\mathbf{F}_i 是第 i 个粒子所受到的力, 对于理想气体, 这个力来自于系统容器的器壁, 可以用压强 P 表示. 考察在器壁的 \mathbf{r} 点的一个小面元 $d\mathbf{s}$, 在小面元附近的粒子对于器壁的作用力的合力的平均为 $Pd\mathbf{s}$, 这些粒子受到的平均力为 $-Pd\mathbf{s}$, 于是

$$\sum_i \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \rangle = -\oint P \mathbf{r} \cdot d\mathbf{s} = -P \int \nabla \cdot \mathbf{r} dV = -3PV$$

即

$$PV = NkT$$

这就是理想气体的物态方程.

对于相互作用气体, $\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^{\text{ext}} + \sum_j \mathbf{f}_{ij}$, 第一项是来自于器壁的外力, 第二项是系统中其它粒子对第 i 个粒子的作用. 于是

$$\begin{aligned}\sum_i \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \rangle &= - \oint P \mathbf{r} \cdot d\mathbf{s} + \sum_{ij} \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_{ij} \rangle \\ &= -3PV + \sum_{ij} \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_{ij} \rangle = -3NkT \\ PV &= NkT + \frac{1}{3} \sum_{ij} \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_{ij} \rangle\end{aligned}$$

右边第二项交换求和指标 i, j , 与原式相加并除以 2, 注意到 $\mathbf{f}_{ij} = -\mathbf{f}_{ji}$, 上式成为

$$PV = NkT + \frac{1}{6} \sum_{ij} \langle \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij} \rangle \quad (2.7.2)$$

其中 $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$. 这个公式在 Monte Carlo 或分子动力学模拟中常用来计算系统的物态方程.

2.8 理想气体的热力学性质

理想气体的哈密顿量为

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \quad (2.8.1)$$

配分函数为

$$Z_C(T, V, N) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d\mathbf{q}^{3N} d\mathbf{p}^{3N} e^{-\beta H} \quad (2.8.2)$$

由于理想气体的 H 与坐标无关, 于是

$$Z_C(T, V, N) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \prod_{i=1}^N \int d^3 p e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \quad (2.8.3)$$

令 $x = \left(\frac{\beta}{2m}\right)^{1/2} p$, 得到

$$\begin{aligned}\int d^3 p e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} &= 4\pi \int_0^\infty p^2 dp e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \\ &= 4\pi \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3/2} \int_0^\infty dx x^2 e^{-x^2} \\ &= \left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3/2}\end{aligned}$$

于是:

$$Z_C(T, V, N) = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{3N/2} \quad (2.8.4)$$

定义

$$\lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{1/2}$$

为热波长, 则配分函数成为

$$Z_C(T, V, N) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N \quad (2.8.5)$$

自由能为

$$F = -kT \ln Z_C = -NkT \ln \frac{V}{\lambda^3} + kT \ln N! \quad (2.8.6)$$

利用斯特令公式, 当 $N \gg 1$ 时, $\ln N! = N \ln N - N$, 得到

$$F(T, V, N) = -NkT \left(1 + \ln \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right) \quad (2.8.7)$$

从自由能出发, 可以得到理想气体的热力学性质

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = \frac{NkT}{V}$$

或

$$PV = NkT \quad (2.8.8)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} = Nk \left[\frac{5}{2} + \ln \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right] = Nk \left[\frac{5}{2} - \ln(n\lambda^3) \right] \quad (2.8.9)$$

化学势

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = -kT \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right) = -kT \ln \left(\frac{v}{\lambda^3} \right) = kT \ln(n\lambda^3) \quad (2.8.10)$$

这里 $v = \frac{V}{N}$ 为比容, $n = \frac{N}{V} = \frac{1}{v}$ 为粒子的数密度. $v \sim d^3$, 其中 d 为粒子的平均间距, 对于理想气体, $d \gg \lambda$, 化学势总是负的. 当温度降低时, 热波长变长, 当 $\ln(n\lambda^3) > \frac{5}{2}$ 时, 熵变为负值, 这与熵的物理图像矛盾. 这同时也给经典理想气体模型划定了一个适用极限, 当温度低于这个极限时, 量子效应变得非常重要, 需要利用量子理想气体的模型来处理.

系统的内能为

$$E = F + TS = \frac{3}{2} NkT \quad (2.8.11)$$

2.9 玻尔兹曼分布和麦克斯韦分布

考虑一般的独立粒子系统, 系统由 N 个粒子构成, 粒子之间无相互作用. 系统的总能量可以写成各个粒子的能量之和

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{l_i}$$

ε_{l_i} 为第 i 个粒子的第 l_i 个能级的能量. 于是, 系统的正则配分函数为

$$Z_C = \sum_{\text{微观状态}} e^{-\beta E} = \sum_{\text{微观状态}} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \varepsilon_{l_i}} = \sum_{\text{微观状态}} \prod_{i=1}^N e^{-\beta \varepsilon_{l_i}}$$

交换求和和乘积的次序, 得到

$$Z_C = \left(\sum_l e^{-\beta \varepsilon_l} \right)^N$$

考虑到粒子的全同性, 上式应该写成

$$Z_C = \frac{1}{N!} Z_{C1}^N$$

其中

$$Z_{C1} = \sum_l g_l e^{-\beta \varepsilon_l}$$

这里 g_l 是第 l 个单粒子能级的简并度. 正则分布为:

$$P_C(\{\varepsilon_{l_i}\}) = \frac{1}{Z_C} \prod_{i=1}^N g_{l_i} e^{-\beta \varepsilon_{l_i}} = N! \prod_{i=1}^N \frac{g_{l_i} e^{-\beta \varepsilon_{l_i}}}{Z_{C1}}$$

显然是单粒子分布的乘积 (除了 $N!$ 因子). 单粒子分布

$$P_1(\varepsilon_l) = \frac{g_l e^{-\beta \varepsilon_l}}{Z_{C1}}$$

为玻尔兹曼能量分布.

在经典近似下, 哈密顿量可以写成

$$H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \cdots \mathbf{p}_N) = \sum_{i=1}^N h(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \quad (2.9.1)$$

这一系统的正则配分函数为

$$\begin{aligned} Z_C(T, V, N) &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N} r d^{3N} p e^{-\beta H} \\ &= \frac{1}{N! h^{3N}} \prod_{i=1}^N \int d^3 r_i d^3 p_i e^{-\beta h(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)} \end{aligned} \quad (2.9.2)$$

令:

$$Z_{C1} = \frac{1}{h^3} \int d^3r d^3p e^{-\beta h(\mathbf{r}, \mathbf{p})} \quad (2.9.3)$$

为单粒子的配分函数, 则

$$Z_C = \frac{1}{N!} Z_{C1}^N \quad (2.9.4)$$

正则分布为

$$P_C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \cdots \mathbf{p}_N) = \frac{e^{-\beta H}}{Z_C} = N! \prod_{i=1}^N \frac{e^{-\beta h(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)}}{Z_{C1}} \quad (2.9.5)$$

除了一个吉布斯因子 $N!$ 外, N 个粒子处于相空间 $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \cdots \mathbf{p}_N)$ 的概率, 为单粒子函数的乘积形式. 单个粒子的概率分布, 即一个粒子位于 (\mathbf{r}, \mathbf{p}) 的概率, 可以通过对相空间的积分求得. 若用 $P(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ 表示每个粒子处于 (\mathbf{r}, \mathbf{p}) 的概率, 那么在 (\mathbf{r}, \mathbf{p}) 点粒子的数密度就是上述概率的 N 倍. 在 (\mathbf{r}, \mathbf{p}) 点粒子的数密度可以表示为

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}, \mathbf{p}) &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N} \mathbf{r} d^{3N} \mathbf{p} \left(\sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i) \right) P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \cdots \mathbf{p}_N) \\ &= N \frac{1}{N! h^{3N}} \int d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_2 \cdots d\mathbf{p}_N \frac{e^{-\beta H(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_N; \mathbf{p}, \mathbf{p}_2 \cdots \mathbf{p}_N)}}{Z_C} \\ &= N \frac{e^{-\beta h(\mathbf{r}, \mathbf{p})}}{Z_{C1}} \end{aligned} \quad (2.9.6)$$

这里 $\sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i)$ 是 \mathbf{r} 点动量为 \mathbf{p} 的粒子密度算符. 由此得到

$$P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{e^{-\beta h(\mathbf{r}, \mathbf{p})}}{Z_{C1}} \quad (2.9.7)$$

(2.9.5) 式是 N 个单粒子概率分布的乘积. 所以, 对于独立粒子系统, 可以考虑单粒子的分布并进行计算, 只要在计算中合适的考虑由于全同性导致的吉布斯因子 ($N!$) 就行了.

式 (2.9.7) 称为玻尔兹曼分布, 如果粒子的势能为 $u(\mathbf{r})$, 则单粒子的概率分布成为

$$P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \frac{d\mathbf{r}d\mathbf{p}}{h^3} = \frac{1}{Z_{C1}} e^{-\beta \left(\frac{p^2}{2m} + u(\mathbf{r}) \right)} \frac{d\mathbf{r}d\mathbf{p}}{h^3} \quad (2.9.8)$$

若外势为 0, 则得到

$$P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \frac{d\mathbf{r}d\mathbf{p}}{h^3} = \frac{1}{Z_{C1}} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \frac{d\mathbf{r}d\mathbf{p}}{h^3} \quad (2.9.9)$$

而 $Z_{C1} = \frac{V}{h^3} \int d\mathbf{p} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} = \left(\frac{2m\pi}{h^2\beta} \right)^{3/2} = \frac{V}{\lambda^3}$, 于是利用, $p^2 = m^2 v^2$, 得到麦克斯韦速度分布

$$P(\mathbf{v})d\mathbf{v} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} d\mathbf{v} \quad (2.9.10)$$

2.10 非理想气体的初步处理

考虑 N 个无结构粒子，粒子有二体相互作用，其哈密顿为

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j}^N u(r_{ij})$$

我们用正则系综来研究。系统的正则配分函数是

$$Z_C = \frac{1}{N!h^{3N}} \int d^{3N}p d^{3N}r e^{-\beta H}$$

对动量的积分可以立即求出，得到

$$Z_C = \frac{(2\pi mkT)^{3N/2} V^N}{N!h^{3N}} Z_N = \frac{V^N}{N!\lambda^{3N}} Z_N \quad (2.10.11)$$

其中 $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$ 为热波长， Z_N 为对于位置的积分部分

$$Z_N = \frac{1}{V^N} \int d^{3N}r e^{-\sum_{i<j} u(r_{ij})} \quad (2.10.12)$$

如果相互作用势 u_{ij} 为 0，则 $Z_N = 1$ ，此即为理想气体的情形。我们研究相互作用势对于理想气体的修正，如果认为相互作用仅仅给出修正，则可作为小量看待，若对 u_{ij} 进行展开，则由于 u_{ij} 在 $r_{ij} \rightarrow 0$ 时有奇异性，计算中会导致发散。为了解决这个问题，我们换一个展开量。

定义

$$f_{ij} = e^{-\beta u(r_{ij})} - 1$$

对于由一个强排斥核和有限力程的吸引力构成的二体相互作用 $u(r_{ij})$ ， f_{ij} 在 $r_{ij} = 0$ 时为 -1 ，在力程范围外趋于 0，是一个形态很好的函数。利用 f_{ij} ，可以得到

$$Z_N = \frac{1}{V^N} \int d^{3N}r \prod_{i<j} (1 + f_{ij})$$

把上式中的乘积展开

$$Z_N = \frac{1}{V^N} \int d^{3N}r \left(1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \sum_{(i<j) \neq (l<k)} f_{ij} f_{lk} + \cdots \right) \quad (2.10.13)$$

因 f_{ij} 只在有限范围非零，忽略边界效应，有

$$\int d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j f_{ij} = V \int d\mathbf{r} f(r)$$

令

$$a = \frac{1}{2\lambda^3} \int d\mathbf{r} f(r) \quad (2.10.14)$$

则

$$Z_N = 1 + \frac{N(N-1)\lambda^3}{V}a + \dots \quad (2.10.15)$$

如果只保留到上式中的两项，则自由能为

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln Z_C \\ &= -NkT \ln \frac{V}{N\lambda^3} + NkT \\ &\quad - kT \ln \left(1 + \frac{N^2\lambda^3}{V}a \right) \end{aligned} \quad (2.10.16)$$

注意到 $N \gg 1$ ，在上式中已把 $N-1$ 换为 N 。把上式中的对数对 a 展开，得到

$$F = -NkT \ln \frac{V}{N\lambda^3} + NkT - kT \frac{N^2\lambda^3}{V}a \quad (2.10.17)$$

由

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V}$$

求得

$$P = \frac{NkT}{V} - \frac{N^2kT\lambda^3}{V^2}a = \frac{NkT}{V} \left(1 - \frac{N\lambda^3}{V}a \right) \quad (2.10.18)$$

这是正确的结果。上面的推导过程也基本上是几本有代表性的《热力学与统计物理》教材的做法。按照位力系数的定义，第二位力系数

$$a_2 = -a = -\frac{1}{2\lambda^3} \int dr f(r)$$

当给出分子之间的相互作用 $u(\mathbf{r})$ 时，由上式即可得到第二位力系数。

现在，我们考察从 (2.10.16) 到 (2.10.17) 这一步，从数学上看，展开对数是完全非法的，因为 $\frac{N^2}{V}a \ll 1$ 不可能成立。我们先做一个数量级估计，考虑 1 摩尔气体， $N \sim 10^{23}$ ，设粒子之间的相互作用力程为 r_0 ，粒子的间距为 d ，则 $V \sim Nd^3$ ， $a \sim r_0^3$ 。对于气体， $d \gg r_0$ ，于是 $\frac{N}{V}a \sim \left(\frac{r_0}{d}\right)^3 \ll 1$ ，若取 $d = 10r_0$ （这对于处于室温的气体，基本上是合适的数字），则 $\frac{N}{V}a \sim \left(\frac{r_0}{d}\right)^3 \sim 10^{-3}$ 。确实是一个小数字。但是，

$$\frac{N^2}{V}a \sim 10^{23}10^{-3} \sim 10^{20} \gg 1 !!!$$

所以，认为 $\frac{N^2}{V}a \ll 1$ 从而可以展开对数项，完全不成立。

那么，这个问题如何解决？上面的给出了正确结果的简单计算如何才能自圆其说？

这里，我们需要用到一个关于配分函数的物理要求，因配分函数的对数是自由能 F ， F 是广延量，这意味着配分函数必能写成 A^N 这样的形式，其中 A 是强度量。显然，利用斯特林公式，动能部分的贡献确实是这样的形式，即

$$\frac{V^N}{N!\lambda^{3N}} = \left(\frac{Ve}{N\lambda^3} \right)^N$$

所以, Z_N 也必能写成这样的形式, 即

$$Z_N = A^N$$

当相互作用为 0 时, $Z_N = 1$, 所以, 可以把 A 写成

$$A = 1 + \alpha$$

其中的 α 是一个修正小量。而

$$A^N = (1 + \alpha)^N = 1 + N\alpha + \dots$$

这样, 如果求得了 α , 也就得到了 A , 而 α 是 Z_N 的展开中 N 的一次项的系数。这里的 α , 则是来自粒子间相互作用的一个小量。在 (2.10.15) 式中, 保留的第一个修正项正比于 N , 其系数是 $\frac{N\lambda^3}{V}a \sim \frac{N}{V}r_0^3$, 确实是小量。由 (2.10.13) 可知, 下一个与 N 成正比的项是

$$N\frac{1}{3}\left(\frac{N}{V}\right)^2 \int d\mathbf{r}_{ik}d\mathbf{r}_{jk}f_{ij}f_{jk}f_{ik} \sim N\left(\frac{N}{V}r_0^3\right)^2$$

这样,

$$\alpha = \alpha_1 \frac{N}{V}r_0^3 + \alpha_2 \left(\frac{N}{V}r_0^3\right)^2 + \dots$$

这里, α_1, α_2 为数值常数。当然, 我们可以直接把 $\frac{N}{V}a$ 作为小量, 则 α 可以写成

$$\alpha = \frac{N}{V}a + \alpha'_2 \left(\frac{N}{V}a\right)^2 + \dots$$

这里的 α'_2 是另一个数值常数。这些数值常数, 当然与相互作用的具体形式有关, 可以通过积分计算。现在的 α 是一个小量, 而且能够展开成 $\frac{N}{V}a$ 的幂级数。如果只保留到 $\frac{N}{V}a$ 的一次项, 则

$$A = 1 + \frac{N\lambda^3}{V}a$$

$$\ln A^N = N \ln \left(1 + \frac{N\lambda^3}{V}a\right) = \frac{N^2\lambda^3}{V}a$$

上式最后一步对于对数的展开显然是合理的, 因为 $\frac{N\lambda^3}{V}a$ 是一个很小的数字。而且, 利用这一计算手续, 如果认真求出各阶与 N 成正比的项, 也就能得到各级位力系数, 当计算到高阶时, 会相当繁琐。后面将介绍基于巨正则系综建立的集团展开方法, 集团展开方法的计算在高阶也非常繁琐, 但与这里描述的方法相比, 则相当系统化。

这样, 我们不仅得到了正确的结果, 计算过程也合理。构成这样一个计算程序的基础是认定配分函数为 A^N 这样一种形式。

最后指出一点, 在做统计模型的高温展开时, 如果对配分函数做展开, 会有同样的问题。对配分函数取对数, 除以 N , 再展开, 则所有正比于 N 以及 N 的更高次方的项都恰好抵消。这种抵消实际上是配分函数必须是 A^N 这样一种形式, 或其对数必须是广延量的结果。这方面, 做高温展开的一大批学者做了大量研究, 了解得非常透彻。

2.11 带电粒子的哈密顿量

在经典电磁学中, 质量为 m , 带电荷量为 e 的粒子在电磁场中的运动方程是

$$m\ddot{\mathbf{r}} = e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}). \quad (2.11.1)$$

这里, \mathbf{r} 是粒子的位矢, $\mathbf{v} = \dot{\mathbf{r}}$ 是粒子的速度. 引入矢势 $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ 和标势 $\varphi(\mathbf{r}, t)$, 则电场强度和磁感应强度可以写成

$$\begin{aligned} \mathbf{B} &= \nabla \times \mathbf{A} \\ \mathbf{E} &= -\nabla\varphi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \end{aligned} \quad (2.11.2)$$

在拉格朗日力学中, 出发点是拉格朗日函数. 经典质点力学中, 保守系统的拉格朗日函数为 $L = T - V$, 其中 T 为质点系的动能, V 为势能. 对于一般的物理问题, 如果是一个全新的问题, 则拉格朗日函数只能从问题的对称性及物理内涵来猜测, 并通过与实验的比较最终确定. 如果已经知道了问题的运动方程, 则可以由运动方程反推拉格朗日函数, 或者, 猜出一个拉格朗日函数, 如果能够通过拉格朗日方程给出正确的运动方程, 则说明猜测正确. 因为拉格朗日函数并不唯一, 任何能给出正确运动方程的拉格朗日函数都可以使用.

对于在电磁场中运动的质点, 其拉格朗日函数 L 可以写为

$$L = T - U = \frac{1}{2}mv^2 - (e\varphi - e\mathbf{A} \cdot \mathbf{v}) \quad (2.11.3)$$

这里, 定义了广义势能

$$U = e\varphi - e\mathbf{A} \cdot \mathbf{v} \quad (2.11.4)$$

由此推导其运动方程.

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}} = \nabla_{\mathbf{v}} L = m\mathbf{v} + e\mathbf{A}$$

$$\frac{\partial L}{\partial \mathbf{r}} = \nabla L = -\nabla U = -e\nabla\varphi + e\nabla(\mathbf{a} \cdot \mathbf{v})$$

利用矢量公式

$$\nabla(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}) = \mathbf{a} \cdot \nabla \mathbf{b} + \mathbf{b} \cdot \nabla \mathbf{a} + \mathbf{a} \times (\nabla \times \mathbf{b}) + \mathbf{b} \times (\nabla \times \mathbf{a})$$

注意到 \mathbf{A} 是一矢量场, 而 \mathbf{v} 是粒子的速度, 仅仅是时间的函数, 得到

$$\nabla(\mathbf{A} \cdot \mathbf{v}) = \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{A} + \mathbf{v} \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{A} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}$$

于是

$$\begin{aligned} \frac{\partial L}{\partial \mathbf{r}} &= -e\nabla\varphi + e\mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{A} + e\mathbf{v} \times \mathbf{B} \\ &= -e\nabla\varphi - e\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + e\mathbf{v} \times \mathbf{B} + e\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + e\mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{A} \\ &= e\mathbf{E} + e\mathbf{v} \times \mathbf{B} + e\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + e\mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{A} \end{aligned}$$

代入拉格朗日方程

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}} - \frac{\partial L}{\partial \mathbf{r}} = 0$$

得到

$$m\dot{\mathbf{v}} + \frac{d(e\mathbf{A})}{dt} - e\mathbf{E} - e\mathbf{v} \times \mathbf{B} - e \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - e\mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{A} = 0 \quad (2.11.5)$$

注意到对 \mathbf{A} 的时间导数即包含了 \mathbf{A} 在确定空间点随时间的变化, 也包括因质点位置变化导致的 \mathbf{A} 的变化, 即

$$\frac{d\mathbf{A}}{dt} = \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{A}$$

代入(2.11.5)得到

$$m\dot{\mathbf{v}} = e\mathbf{E} + e\mathbf{v} \times \mathbf{B}$$

这样, 就得到正确的带电粒子运动方程, 从而证明(3.1.4)是合适的拉格朗日函数. 由定义, 广义动量为

$$\mathbf{p} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}} = m\mathbf{v} + e\mathbf{A} \quad (2.11.6)$$

注意这动量并不就是 $m\dot{\mathbf{r}}$, 而多出一项 $e\mathbf{A}$. 这多出一项是电磁场的动量.

哈密顿量为

$$\begin{aligned} H &= \mathbf{p} \cdot \mathbf{v} - L = m\mathbf{v}^2 + e\mathbf{A} \cdot \mathbf{v} - L = \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2 + e\varphi \\ &= \frac{1}{2m}(\mathbf{p} - e\mathbf{A})^2 + e\varphi. \end{aligned} \quad (2.11.7)$$

2.12 朗之万磁性

在经典力学的框架下, 只有磁场时, 用矢量势描述磁场, $\varphi = 0$, 由(3.1.6) 的哈密顿出发, 得到物质不可能有磁性. 这就是艾伦费斯特定理、磁性的来源是量子力学, 在量子力学建立后, 泡利和朗道分别解释了物质的顺磁性和抗磁性. 铁磁性则比较复杂, 来源于铁磁物质中电子的相关, 在过去几十年的研究中, 对于铁磁的认识有了很大的进展, 也有几个非常好的模型. 在统计物理中, 通常用海森堡模型描述铁磁性. 另一种常用的模型是基于赫伯德 (Hubbard) 模型的巡游电子铁磁模型. 但是, 铁磁问题的微观理论的问题并没有完全解决, 里面应该还有很多重要的工作可做.

这里考虑一个非常简单的唯象模型, 演示一下利用统计物理方法处理局域的取向矢量模型问题的方法. 假定物质由 N 个小的磁性分子构成, 每个磁性分子具有一个小的磁矩 \mathbf{m} , 处于外加的磁场 \mathbf{H} 中. 我们来讨论这个系统的磁性. 这一模型的能量可以写为

$$E = - \sum_i \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{H} = - \sum_i mH \cos \theta_i \quad (2.12.1)$$

这里 θ_i 是第 i 个磁矩与外场的夹角.

配分函数为

$$\begin{aligned} Z_C &= \int \prod_i \sin \theta_i d\theta_i d\phi_i e^{-\beta E} \\ &= (2\pi)^N \left(\int d\cos \theta e^{\beta m H \cos \theta} \right)^N \\ &= (2\pi)^N \left(\frac{1}{\beta m H} (e^{\beta m H} - e^{-\beta m H}) \right)^N \end{aligned} \quad (2.12.2)$$

自由能为

$$F = -kT \ln Z_C = -NkT \ln (e^{\beta m H} - e^{-\beta m H}) + NkT \ln \left(\frac{\beta m H}{2\pi} \right) \quad (2.12.3)$$

磁化为

$$M = -\frac{\partial F}{\partial H} = -NkT \frac{1}{H} + Nm \frac{(e^{\beta m H} + e^{-\beta m H})}{(e^{\beta m H} - e^{-\beta m H})} \quad (2.12.4)$$

当外加磁场比较小时, 得到

$$\begin{aligned} M &= -NkT \frac{1}{H} + Nm \frac{(2 + (\beta m H)^2 + \dots)}{(2\beta m H + \frac{1}{3}(\beta m H)^3 + \dots)} \\ &= \frac{Nm^2}{3kT} H \end{aligned}$$

单位体积的磁化为

$$\frac{M}{V} = \frac{N}{V} \frac{m^2}{3kT} H$$

从而磁化率为

$$\chi = \frac{\partial \frac{M}{V}}{\partial H} = \frac{N}{V} \frac{m^2}{3kT} \equiv \frac{C}{T} \quad (2.12.5)$$

其中 $C = \frac{Nm^2}{2kV}$ 称为居里常数.

2.13 热力学公式

在第2.2节, 讨论了微正则系综下统计物理的熵与热力学熵是一致的, 因正则系综, 巨正则系综和 $T-P$ 分布均来自于微正则系综, 那里给出的基于统计物理的自由能, 广势函数和吉布斯自由能均对应于热力学的对应量. 在第2.5节, 利用最陡下降法得到热力学势和配分函数的关系. 这一节对此再给出一些讨论. 首先以正则分布为例, 来推导热力学公式. 正则系综所对应的系统是一个具有固定粒子数 N 、体积 V (或一般的一个广义位移 y), 和温度 T 的宏观系统. 为了简化记号, 同时也为了更容易向量子情形过渡, 把配分函数写成

$$Z_C(\beta, V, N) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int dq dp e^{-\beta H(q,p)} \equiv \sum_{\{s\}} e^{-\beta E_s} \quad (2.13.1)$$

也就是说, 用 $\{s\}$ 表示系统的微观状态, 在经典力学下就是相空间的体积元除以 $N!h^{3N}$; 在量子力学下代表一组完备的量子数的集合. 系统的内能就是系统微观总能量的系综平均值

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z_C} \sum_s E_s e^{-\beta E_s} = -\frac{\partial \ln Z_C}{\partial \beta} \quad (2.13.2)$$

类似的, 对于广义力 Y , 如果它所对应的广义位移是 y , 系统的能量会依赖于广义位移 y , 那么有

$$Y = \frac{1}{Z_C} \sum_s \frac{\partial E_s}{\partial y} e^{-\beta E_s} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_C}{\partial y}$$

这个公式的一个重要特例就是系统的压强

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_C}{\partial V} \quad (2.13.3)$$

系统熵的统计表达式可以与热力学第二定律比较得到. 首先注意到系统的正则配分函数是 β 和广义位移 y 的函数, 所以一定有

$$d \ln Z_C = \frac{\partial \ln Z_C}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Z_C}{\partial y} dy$$

因此, 利用上面的系统内能和广义力的统计表达式, 得到

$$\begin{aligned} d \ln Z_C &= -\langle E \rangle d\beta - \beta Y dy \\ &= -d(\langle E \rangle \beta) + \beta d\langle E \rangle - \beta Y dy \end{aligned}$$

即

$$\beta (d\langle E \rangle - Y dy) = d(\ln Z_C + \beta \langle E \rangle)$$

这个式子说明 β 是微分式 $d\langle E \rangle - Y dy$ 的一个积分因子. 热力学基本等式为

$$d\langle E \rangle = TdS + Ydy$$

或改写为

$$dS = \frac{1}{T} (d\langle E \rangle - Ydy)$$

比较得, β 与 $\frac{1}{T}$ 成正比, 其比例系数须另外确定. 通过具体计算理想气体的相关物理量, 可以把这个比例系数完全确定下来, 即 $\beta = \frac{1}{kT}$, 同时熵的表达式为

$$S = k(\ln Z_C + \beta \langle E \rangle) = k \left(\ln Z_C - \beta \frac{\partial \ln Z_C}{\partial \beta} \right)$$

自由能

$$F = \langle E \rangle - TS = \langle E \rangle - kT \ln Z_C - \langle E \rangle = -kT \ln Z_C$$

Z_C 是 T , V 和 N 的函数, 正好是 F 的特性变量, F 是特性函数. 因此, 对于一个给定粒子数 N 、体积 V 、温度 T 的系统, 只要求出它的正则配分函数 Z_C , 就可以完全确定它的

热力学性质. 巨正则系综所对应的系统是一个具有固定化学势 μ 、体积 V (或一般的一个广义位移 y) 和温度 T 的宏观系统. 巨配分函数为

$$Z_G(\beta, V, \alpha) = \sum_N \sum_{\{s\}} e^{-\beta E_s - \alpha N} \quad (2.13.4)$$

这里, 它的热力学公式的推导与正则系综的情形类似, 得到如下的热力学公式

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= -\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \alpha} \\ \langle E \rangle &= -\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta} \\ Y &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_G}{\partial y} \\ S &= k \left(\ln Z_G - \alpha \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta} \right) \end{aligned}$$

其中 Z_G 是系统的巨配分函数, 它是 α, β, V (或任意给定广义位移 y) 的函数. 与热力学基本等式的比较告诉我们

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{1}{kT} \\ \alpha &= -\frac{\mu}{kT} \end{aligned}$$

热力学中的 N 对应于统计力学中的 $\langle N \rangle$, 由广势函数的定义,

$$\Omega_G = \langle E \rangle - TS - \mu \langle N \rangle = \langle E \rangle - kT \ln Z_G + \mu \langle N \rangle - \langle E \rangle - \mu \langle N \rangle$$

于是就有

$$\Omega_G = -kT \ln Z_G$$

Z_G 是以化学势 μ 、体积 V 、温度 T 为特征变量的特征函数, 因此, 对于一个给定化学势 μ 、体积 V 、温度 T 的系统, 只要求出它的巨正则配分函数 Z_G , 就可以完全确定它的热力学性质.

在统计物理中, 更方便的变量是 α 和 β , 我们已经建立了这两个参数与热力学量 μ 和 T 的关系, 在实际计算时, 则视方便可以随时用任何一组. 利用 α 和 β , 对应的“统计力学”势分别为

$$d \ln Z_G = -\langle E \rangle d\beta + \beta P dV$$

$$d \ln Z_G = -\langle E \rangle d\beta + \beta P dV - \langle N \rangle d\alpha$$

由前面的讨论: 当宏观系统的能量、粒子数涨落都非常小时, 微正则系综、正则系综和巨正则系综都给出等价的统计描述. 用不同系综计算出来的热力学量是一致的, 只不过相当于选取不同的热力学特性函数. 当然, 如果系统的涨落不能忽略 (例如对于比较小的介观系统或系统在临界点附近), 那么不同的统计系综的结果是不等价的.

2.14 习题

1. 计算经典理想气体能量小于等于 E 的微观状态数 $\Sigma(E)$ 和能量处于 $[E, E + \Delta E]$ 范围的微观状态数 $\Omega(E)$, 这里, 假定 $N\Delta E \ll E$.
2. 如果每个粒子只能处于三个微观状态 1、2 和 3, 对应的能量为 0、 ε 和 2ε 。如果 N 个这样的粒子构成一个宏观系统并达到平衡。
 - (a), 写出 N_1 个粒子处于状态 1, N_2 个粒子处于状态 2, N_3 个粒子处于状态 3 时的微观状态数;
 - (b), 在总粒子数为 N 和系统总能量为 E 的约束条件下, 求使得微观状态数最大的 N_1 、 N_2 和 N_3 ;
 - (c), 若以最大的微观状态数近似替代总的微观状态数, 求出系统的熵, 并求出温度。(* 讨论这样做的合理性。)
 - (d), 若 $E = 0.8N\varepsilon$, 求出系统的温度 kT 及 N_1/N 、 N_2/N 和 N_3/N 的值。

3. * 写出刘维尔定理的证明过程.

4. * 若 q_i, p_i 依照哈密顿运动方程演化, 记 t 时刻为 q_i, p_i , $t + \Delta t$ 时刻为 q'_i, p'_i , 试证明相空间体积元不变.

5. 利用已知的微观状态数 $\Omega(E)$, 利用公式

$$Z_C = \int_0^\infty \Omega(E) \frac{dE}{\Delta E} e^{-\beta E}$$

计算经典理想气体的正则配分函数.

6. 利用上题经典理想气体的正则配分函数, 求经典理想气体的巨正则配分函数和对应的热力学势, 并利用热力学关系求出物态方程, 以及用温度, 体积和粒子数表示的化学势。
7. 利用经典理想气体的正则配分函数, 求经典理想气体的 TP 配分函数和对应的热力学势, 并利用热力学关系求出物态方程, 化学势, 熵和定容热容量。
8. 求出理想气体的熵变为负值的转变温度, 并估算这个温度的具体数值 (例如取该气体为氦气)。
9. * 试推导巨正则系综中粒子数的涨落和能量的涨落公式。利用所得公式, 计算理想气体的粒子数的涨落和能量的涨落。
10. * 试推导 TP 系综中体积的涨落和能量的涨落公式。利用所得公式, 计算理想气体的体积的涨落和能量的涨落。

11. 若一系统的哈密顿量为

$$H = \sum_i A_i x_i^2$$

其中 A_i 为常量. 由位力定理

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = kT \delta_{ij}$$

证明能量均分定理

$$\langle A_i x_i^2 \rangle = \frac{1}{2} kT$$

12. 吉布斯佯谬

(a). 假设

$$\Omega(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{E \leq H(x) \leq E + \delta E} d^{6N} x, \quad S(E) = k \ln \Omega(E)$$

是理想气体熵的正确表达式. 考虑两个体积 $V_A = V_B = V$ 的系统, 各个系统均包含 N 个具有相同平均能量的全同粒子. 证明, 若将两系统混合,

$$S_{A+B} = S_A + S_B + 2Nk \ln 2$$

即, 存在混合熵 $2Nk \ln 2$

(b). 证明若使用正确的表达式

$$\Omega(E) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{E \leq H(x) \leq E + \delta E} d^{6N} x,$$

则有

$$S_{A+B} = S_A + S_B$$

(c). 估计 1 摩尔 Ar 和 1 摩尔 Kr 混合系统的熵.

13. 试证明由正则分布计算的平均能量可以通过对于正则配分函数的对数求导得到, 给出具体公式.

14. 正则配分函数

$$Z_C = \int d\omega e^{-\beta H}$$

其中 $d\omega = \frac{1}{N! h^{3N}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \cdots d\mathbf{p}_N$, H 是系统的哈密顿量, $\beta = \frac{1}{kT}$. 试证明

$$F = -kT \ln Z_C$$

对应于热力学中的特性函数亥姆霍茨自由能.

15. 巨正则配分函数

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\omega_N e^{-\beta(H_N - \mu N)}$$

其中 $d\omega_N = \frac{1}{N!h^{3N}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \cdots d\mathbf{p}_N$, H_N 是系统的粒子数为 N 时的哈密顿量, $\beta = \frac{1}{kT}$, μ 是化学势. 试证明

$$\Omega_G = -kT \ln Z_G$$

对应于热力学中的特性函数广势函数.

16. 如果每个粒子只能处于三个微观状态 1、2 和 3, 对应的能量为 0、 ε 和 2ε . 如果 N 个这样的粒子构成一个宏观系统并达到平衡. 若系统的温度为 T , 求出其正则配分函数, 自由能, 熵, 内能和热容量. 能否用巨正则系综研究这个问题? 为什么?
17. 如果每个粒子只能处于三个微观状态 1、2 和 3, 对应的能量为 0、 ε 和 2ε . 如果 N 个这样的粒子构成一个宏观系统并达到平衡. 若给定系统的平均能量 $\langle E \rangle$, 讨论温度 T 与平均能量 $\langle E \rangle$ 的关系, 当平均能量从 0 增加到其上限 $2N\varepsilon$ 时, 温度如何变化? (定量计算可能需要做数值计算)
18. 通过粒子对于容器壁的作用, 试求出理想气体压强的表达式.
19. 熵的统计表达式定义为

$$S = k \ln \Omega$$

Ω 是微观状态数, 在给定粒子数和能量时, 平衡态对应于 Ω 的极大值. 若给定粒子数和温度, 如何确定系统的平衡态? 设想一系统只有两个单粒子能级, 其能级分别是 0 和 ε , 处于为 $kT = \frac{1}{2}\varepsilon$ 的环境并达到平衡, 系统中有 10^{20} 个粒子, 若低能级的粒子数的分布偏离平衡分布 10^{-5} , 即 $\frac{|\delta N_1|}{N_1} = 10^{-5}$, 试求熵的改变. 计算超过上述偏离的所有可能的宏观状态出现的概率.

20. 把 N 个可分辨的球放入两个盒子, 每一种放法作为一个微观状态.

(a), 证明总的微观状态数为 $\Omega = 2^N$. 如果 $N = 4$, 列出每一种微观状态.

(b), 若在一个盒子放入 N_1 个球, 另一个放入 $N - N_1$ 个球, 求出其微观状态数 $\Omega(N_1)$, 并证明

$$\sum_{N_1=0}^N \Omega(N_1) = \Omega = 2^N$$

(c), 设 $N \gg 1$, 求出使 $\Omega(N_1)$ 取极大的 $N_1 = \langle N \rangle_1$.

(d), 分别对于 $N = 10$, $N = 100$, $N = 10000$, 计算 $\langle N \rangle_1 - \Delta \leq N_1 \leq \langle N \rangle_1 + \Delta$ 范围内的微观状态数与总微观状态数之比. Δ 可选为 $0.1 \langle N \rangle$.

(e), 如果 $N = 2 \times 10^{23}$, $\Delta = 10^{-10} \langle N \rangle_1$, 试计算 $\langle N \rangle_1 - \Delta \leq N_1 \leq \langle N \rangle_1 + \Delta$ 范围内的微观状态数与总微观状态数之比.

21. N 个单元沿一直线相互连接成一个链, 每个单元可以有两种状态, 分别为长度为 a , 能量为 0 的 a 状态和长度为 $b > a$ 和能量为 $\varepsilon > 0$ 的 b 状态, 链的两端以拉力 f 作用. 试求链的长度 L 与力 f 的关系.
22. 具有排斥相互作用的粒子的流体可以用所谓格子模型来近似讨论. 设想把容器划分成 N 个小格子, 每个格子的体积是 v . 如果格子中没有粒子或只有一个粒子, 对应的能量是 0, 如果有两个粒子, 对应的能量是 ε . 不容许每个格子有两个以上的粒子占据. 利用巨正则系综计算每个格子的平均能量, 粒子的平均占据数 c (等于平均粒子数除以格子数 N) 和压强 P , 表示为化学势和温度的函数. 在 c 很小和 c 接近其最大值的条件下, 给出每个格子的平均能量和压强作为温度 T 和 c 的函数.
23. N 个粒子的系统的哈密顿 (能量函数) 为

$$H = \sum_{i=1}^N A_i |\mathbf{p}_i|^s + B_i |\mathbf{q}_i|^t$$

A_i 和 B_i 是参数, 每个粒子可以不一样, 粒子不是全同的. \mathbf{p}_i 和 \mathbf{q}_i 是 i 粒子的动量和坐标, s 和 t 为正整数. 给定系统的温度为 T . 试计算其平均能量和热容量. 当 $s = t = 2$ 时, 对应于一系列可分辨的简谐振子, 请给出这种特殊情况下的平均能量和热容量.

24. 硬球气体是指半径为 a 的硬球构成的气体, 当两个硬球的球心距离大于 $2a$ 时, 相互作用势为 0, 否则为无穷大, 即

$$u(r) = \begin{cases} 0, & r > 2a \\ \infty, & r \leq 2a \end{cases}$$

计算此系统的第二位力系数 $a_2 = -\frac{1}{2\lambda^3} \int d^3r f(r)$.

25. 研究电介质气体. 设电介质气体由 N 个具有沿其轴向电偶极矩 \mathbf{d} 的刚性线状分子构成, 体积为 V , 绕过质心且垂直于分子的转动惯量为 I , 在球坐标下, 分子的动能为

$$T = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}I(\dot{\theta}^2 + \sin^2\theta\dot{\phi}^2)$$

其中 \mathbf{v} 为分子的质心速度, θ 和 ϕ 为分子在球坐标中的取向角. 现在 z 方向加一静电场 \mathbf{E} , 则分子在电场中的势能为 $-\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}$. 以分子的质心位置 \mathbf{r} , 取向角 θ 和 ϕ 为广义坐标, 写出单个分子的哈密顿量. 如果完全忽略分子之间的相互作用, 计算分子的配分函数, 热容量和系统的电极化强度 (即单位体积的平均电偶极矩), 在高温极限下 ($\frac{dE}{kT} \ll 1$), 简化所得结果.

第三章 系综理论及其初步应用：量子统计

3.1 密度算符, 纯系综与混合系综

量子力学中, 对于实际系统的测量通常都是系综测量, 即对于大量的由相同方式制备的系统进行测量, 并得到这些测量的平均值. 如果系综中的每个系统均由相同的态矢量描述, 则这样的系综为纯系综; 如果系综中的状态可以以一定的概率处于若干个由不同的态矢量描述的状态, 则这样的系综为混合系综. 对于混合系综, 需要给定每个态矢量出现的概率, 这个概率是经典概率. 在统计物理中, 研究的是混合系综. 从纯粹系综理论的角度看, 设想的系统仅仅是与所要研究的系统具有完全相同宏观约束的系统, 每个系统所处的状态 (由态矢量描述) 可以不同. 从更为物理的角度来看, 我们研究的系统总是一个巨大的孤立系统的一个宏观子系统, 由于子系统与大系统的其余部分存在相互作用, 如果仅仅限于研究子系统, 那么, 大系统其余部分的影响就可以通过引入密度矩阵来考虑, 而子系统本身则被认为是处于混合态. 作为一个量子力学系统, 这样的子系统是不完备的. 下一节将沿着这个方向进行探讨.

密度矩阵是郎道和冯·诺依曼 (J. von Neumann) 在 1927 年分别提出来的, 它可定量地描述纯系综以及混合系综的物理情况.

一个纯系综被定义为一个这样的物理系统的集合, 它的每个成员都由同样的右矢 $|\alpha\rangle$ 描述. 在一个混合系综内, 系统可以由 $|\alpha^{(1)}\rangle, |\alpha^{(2)}\rangle, \dots$ 描述, 对应的概率分别为 w_1, w_2, \dots . 粗略地讲, 一个混合系综可以看作纯系综的混合, 正如它的名字所示. 概率受到归一条件的约束, 即

$$\sum_i w_i = 1. \quad (3.1.1)$$

$|\alpha^{(1)}\rangle$ 和 $|\alpha^{(2)}\rangle$ 不需要正交, 也不需要完备. 此外在 (3.1.1) 式中, 对 i 求和中的项数不需要与右矢空间的维数 N 一致, 它可以很容易超过 N . 例如, 对 $N=2$ 的自旋 $\frac{1}{2}$ 系统, 可以考虑有 40% 的态具有沿正 z 方向的自旋, 30% 的态具有沿正 x 方向的自旋, 而其余 30% 的态具有沿负 y 方向的自旋.

假定在一个混合系综上测量某可观测量 A . 我们可以问：当测量的次数很多时, A 的平均测量值是多少. 答案由 A 的系综平均值确定, 它被定义为

$$\begin{aligned}\langle A \rangle &\equiv \sum_i w_i \langle \alpha^{(i)} | A | \alpha^{(i)} \rangle \\ &= \sum_i \sum_a w_i |\langle a | \alpha^{(i)} \rangle|^2 a,\end{aligned}\quad (3.1.2)$$

其中 $|a\rangle$ 是 A 的一个本征右矢. 回想 $\langle \alpha^{(i)} | A | \alpha^{(i)} \rangle$ 是通常量子力学中 A 在 $|\alpha^{(i)}\rangle$ 上的期待值. (3.1.2) 式告诉我们, 这些期待值必须再用相应的概率 w_i 加权平均. 注意, 概率概念是如何进来两次的: 第一次是在 A 的一个本征态 $|a\rangle$ 中找到态 $|\alpha^{(i)}\rangle$ 的量子力学概率 $|\langle a | \alpha^{(i)} \rangle|^2$, 而第二次是在系综中找到一个由 $|\alpha^{(i)}\rangle$ 表征的量子力学态的概率因子.

现在可以利用一个更一般的基 $\{|b\rangle\}$ 改写系综平均值 (3.1.2) 式:

$$\begin{aligned}\langle A \rangle &= \sum_i w_i \sum_b \sum_{b'} \langle \alpha^{(i)} | b \rangle \langle b | A | b' \rangle \langle b' | \alpha^{(i)} \rangle \\ &= \sum_b \sum_{b'} \left(\sum_i w_i \langle b' | \alpha^{(i)} \rangle \langle \alpha^{(i)} | b \rangle \right) \langle b | A | b' \rangle.\end{aligned}\quad (3.1.3)$$

在对 b' (b'') 求和中的项数就是右矢空间的维数, 而对 i 求和中的项数依赖于这个混合系综是怎么被看作纯系综的混合的. 在这种形式中, 不依赖于特定可观测量 A 的系综的基本性质被分离了出来. 把密度算符 ρ 定义如下:

$$\rho \equiv \sum_i w_i |\alpha^{(i)}\rangle \langle \alpha^{(i)}|. \quad (3.1.4)$$

相应的密度矩阵的矩阵元有下列形式:

$$\langle b | \rho | b' \rangle = \sum_i w_i \langle b | \alpha^{(i)} \rangle \langle \alpha^{(i)} | b' \rangle. \quad (3.1.5)$$

密度算符包含了可能得到的, 关于所论及系综的所有有物理意义的信息. 回到 (3.1.3) 式, 系综平均可以写成

$$\begin{aligned}\langle A \rangle &= \sum_b \sum_{b'} \langle b | \rho | b' \rangle \langle b' | A | b \rangle \\ &= \text{tr}(\rho A).\end{aligned}\quad (3.1.6)$$

因为矩阵的迹不依赖于表象, $\text{tr}(\rho A)$ 可以利用任何方便的基计算. 因此, (3.1.6) 式是一个极为有用的关系.

密度算符有两个重要性质. 首先, 密度算符是厄米的, 这从 (3.1.4) 式显然可见. 第

可以证明, 当系综是纯的的时候, $\text{tr}(\rho^2)$ 取最大值; 对于一个混合系综, $\text{tr}(\rho^2)$ 是一个小于 1 的正数.

给定一个密度算符, 让我们看一下在一些具体的基中, 怎样构建相应的密度矩阵. 为此, 首先回顾

$$|\alpha\rangle\langle\alpha| = \sum_{b'} \sum_b |b'\rangle\langle b'|\alpha\rangle\langle\alpha|b\rangle\langle b|. \quad (3.1.13)$$

这表明, 在外积的意义上, 可以通过把 $\langle b'|\alpha^{(i)}\rangle$ 形成的列矩阵与 $\langle\alpha^{(i)}|b\rangle$ (当然, 它等于 $\langle b|\alpha^{(i)}\rangle^*$..) 形成的行矩阵组合在一起, 形成一个对应于 $|\alpha^{(i)}\rangle\langle\alpha^{(i)}|$ 的方阵. 最后一步, 就像 (3.1.4) 式指出的, 用权重因子 w_i 对这样的方阵求和. 正如所期待的, 最后的形式与 (3.1.5) 式一致.

例题 3.1. 在 S_z 的对角表象下, 写出一束 S_z+ 的完全极化束流的密度矩阵

解:

$$\begin{aligned} \rho &= |+\rangle\langle+| \doteq \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} (1, 0) \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.1.14)$$

例题 3.2. 在 S_z 的对角表象下, 写出一束 $S_x\pm$ 的完全极化束流的密度矩阵

解:

$$\begin{aligned} \rho &= |S_x; \pm\rangle\langle S_x; \pm| = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) (|+\rangle \pm |-\rangle) \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) (\langle+| \pm \langle-|) \\ &\doteq \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \pm\frac{1}{2} \\ \pm\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.1.15)$$

例 3.1 和 3.2 的系综都是纯的.

例题 3.3. 一束非极化束流. 它可以看作一个自旋向上的系综和一个自旋向下的系综以相等权重 (各为 50%) 非相干混合, 在 S_z 的对角表象下, 写出其密度矩阵.

解:

$$\begin{aligned}\rho &= \left(\frac{1}{2}\right) |+\rangle\langle +| + \left(\frac{1}{2}\right) |-\rangle\langle -| \\ &\doteq \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix},\end{aligned}\quad (3.1.16)$$

它正好是一个单位矩阵除以 2. 正如早些时候曾指出的, 同样的这个系综还可以看作是一种具有相等权重的 S_x+ 系综和 S_x- 系综的非相干混合.

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix},\quad (3.1.17)$$

由例3.2可以看到, 右边的两项就是 S_x+ 和 S_x- 两个纯系综的密度矩阵. 因为这种情况下的 ρ 正是单位算符除以 2 (维数), 有

$$\text{Tr}(\rho S_x) = \text{Tr}(\rho S_y) = \text{Tr}(\rho S_z) = 0,\quad (3.1.18)$$

其中用到了 S_k 是无迹的. 于是, 对于 \mathbf{S} 的系综平均值, 有

$$\langle \mathbf{S} \rangle = 0.\quad (3.1.19)$$

这是合理的, 因为在一个自旋 $\frac{1}{2}$ 系统的完全随机系综中不应当存在自旋的优势方向.

例题 3.4. 作为部分极化束的例子, 考虑两个纯系综的 75-25 混合, 一个是 S_z+ 而另一个是 S_x+

解:

$$w(S_z+) = 0.75, \quad w(S_x+) = 0.25.\quad (3.1.20)$$

相应的 ρ 可以表示为

$$\begin{aligned}\rho &\doteq \frac{3}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \frac{1}{4} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \frac{7}{8} & \frac{1}{8} \\ \frac{1}{8} & \frac{1}{8} \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (3.1.21)$$

从上式得到

$$\langle S_x \rangle = \frac{\hbar}{8}, \quad \langle S_y \rangle = 0, \quad \langle S_z \rangle = \frac{3\hbar}{8}.\quad (3.1.22)$$

现在考察密度算符 ρ 如何随时间变化？让我们假定在某个 t_0 时刻密度算符由下式给定

$$\rho(t_0) = \sum_i w_i |\alpha^{(i)}\rangle \langle \alpha^{(i)}|. \quad (3.1.23)$$

如果系综保持不受扰动，就不可能改变概率 w_i 。所以 ρ 的变化只是由态右矢 $|\alpha^{(i)}\rangle$ 的时间演化所控制：

$$t_0 \text{ 时 } |\alpha^{(i)}\rangle \rightarrow |\alpha^{(i)}, t_0; t\rangle. \quad (3.1.24)$$

由于 $|\alpha^{(i)}, t_0; t\rangle$ 满足薛定谔方程，得到

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \sum_i w_i (H |\alpha^{(i)}, t_0; t\rangle \langle \alpha^{(i)}, t_0; t| - |\alpha^{(i)}, t_0; t\rangle \langle \alpha^{(i)}, t_0; t| H) \\ &= -[\rho, H]. \end{aligned} \quad (3.1.25)$$

除了符号相反，该公式的样子很像海森堡运动方程！

(3.1.25) 式可以看作是经典统计力学中刘维尔定理

$$\frac{\partial \rho_c}{\partial t} = -\{\rho_c, H\} \quad (3.1.26)$$

的量子力学类似定理，其中的 ρ_c 是相空间中代表点的密度^①。因此，对出现在 (3.1.25) 式中的 ρ ，密度算符的名字的确是合适的。对于某个可观测量 A 的系综平均值，(3.1.6) 式的经典类似公式由下式给定：

$$\langle A \rangle = \frac{\int \rho_c A(q, p) d\Gamma_{q,p}}{\int \rho_c d\Gamma_{q,p}} \quad (3.1.27)$$

其中的 $d\Gamma_{q,p}$ 表示相空间中的体积元。

至此，已经考虑了右矢空间中的密度算符，在那里基右矢是用某个可观测量的分立的本征值标记的。密度矩阵的概念可以推广到使用的基右矢用连续的本征值标记的情况。特别是，让我们考虑由位置本征右矢 $|\mathbf{x}\rangle$ 所张的右矢空间。(3.1.6) 式的类似表达式由下式给定

$$\langle A \rangle = \int d^3x \int d^3x' \langle \mathbf{x}' | \rho | \mathbf{x} \rangle \langle \mathbf{x} | A | \mathbf{x}' \rangle. \quad (3.1.28)$$

这里的密度矩阵实际上是 \mathbf{x} 和 \mathbf{x}' 的一个函数，即

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{x}' | \rho | \mathbf{x} \rangle &= \left\langle \mathbf{x}' \left| \left(\sum_i w_i |\alpha^{(i)}\rangle \langle \alpha^{(i)}| \right) \right| \mathbf{x} \right\rangle \\ &= \sum_i w_i \psi_i(\mathbf{x}') \psi_i^*(\mathbf{x}), \end{aligned} \quad (3.1.29)$$

^① 记住，一个经典的纯态是用相空间 $(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$ 中每个时刻的一个单独运动的点表示。另一方面，一个经典的统计态用的非负的密度函数 $\rho_c(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$ 描写，它使得在 t 时刻在间隔 $dq_1 \cdots dp_f$ 内找到一个系统的概率是 $\rho_c dq_1, \dots, dp_f$ 。

就必须等待 10^N 长的时间, 当 N 为 10^{20} 时, 这一时间已大大超过了宇宙的年龄. 这意味着对于一个宏观体系来说, 定态的概念本身就没有多少实际意义. ^①

用一个波函数来完整地描述宏观系统的性质实际上是不可能的, 一方面不可能得到确定系统的波函数所需的巨大的数据集合; 另一方面系统的定态本身就不存在. 因此, 必须用统计的方法来进行描述. 由于我们仅仅对于宏观系统的热力学量感兴趣, 所以统计描述在此意义下是完备的. 密度矩阵方法是对宏观系统进行统计描述的数学方法. 这一节从更为物理的观点介绍密度矩阵.

考虑一个子系统, 它是一个孤立的大系统的一个很小的宏观部分. 子系统是我们的研究对象, 而除了子系统以外的其余部分为子系统的外界 (或称为媒质). 用 \mathbf{r} 代表子系统的坐标 (包括空间坐标, 内禀坐标等), \mathbf{R} 代表外界的坐标, 则整个大系统的状态可以用 $|\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)\rangle$ 来表示, 子系统的力学量 $b(\mathbf{r})$ 的平均值可写为:

$$B = \langle \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) | b(\mathbf{r}) | \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) \rangle$$

现在考虑引进子系统的一套正交归一的完备集 $\{|\psi_n(\mathbf{r})\rangle\}$, 把 $|\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)\rangle$ 对此集合展开:

$$|\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)\rangle = \sum_n |C_n(\mathbf{R}, t)\rangle |\psi_n(\mathbf{r})\rangle$$

则

$$B = \sum_{n,m} \langle C_n(\mathbf{R}, t) | \langle \psi_n(\mathbf{r}) | b(\mathbf{r}) | \psi_m(\mathbf{r}) \rangle | C_m(\mathbf{R}, t) \rangle = \sum_{n,m} \rho_{mn}(t) b_{nm}$$

这里:

$$\rho_{mn}(t) = \langle C_n(\mathbf{R}, t) | C_m(\mathbf{R}, t) \rangle$$

就是引入的密度矩阵, 而 b_{mn} 为子系统的力学量对正交完备集 $\{|\psi_n(\mathbf{r})\rangle\}$ 的矩阵元.

定义算符 ρ , 使其对正交完备集 $\{|\psi_n(\mathbf{r})\rangle\}$ 的矩阵元为 $\rho_{mn} = \langle m | \rho | n \rangle$, 则 ρ 就叫做密度算符. 而力学量的平均值可写为

$$B = \text{Tr}(\rho b(\mathbf{r}))$$

上式显然与所取的具体表象 (如在定义密度矩阵时引入的正交完备集) 无关, 因而可以在任何方便的表象中进行计算.

密度矩阵具有下列性质:

$$(1) \text{Tr}(\rho 1) = 1$$

$$(2) \rho^+ = \rho$$

$$\rho_{mn}^*(t) = \langle C_n(\mathbf{R}, t) | C_m(\mathbf{R}, t) \rangle^* = \langle C_m(\mathbf{R}, t) | C_n(\mathbf{R}, t) \rangle = \rho_{nm}(t)$$

^① 在分析中没有指明所用的单位, 这一点并不重要, 因为数字太大了

(3) $\text{Tr}(\rho b)$ 与表象无关.

在坐标表象下的密度矩阵的形式为:

$$\rho(q, q') = \langle q | \rho | q' \rangle = \sum_{m, n} \psi_m(q) \rho_{mn} \psi_n^*(q')$$

而力学量的平均值为:

$$B = \int dq dq' b(q', q) \rho(q, q')$$

量子刘维方程

如同经典统计一样, 在量子情形也有一个刘维方程, 它是由冯·诺意曼提出的, 其所起作用与刘维方程在经典统计相同, 下面证明这个方程.

假设整个大系统的哈密顿为子系统的哈密顿 H 与其他部分的哈密顿 H_0 之和, 即忽略子系统与其他部分的相互作用, 这意味着考察的是几乎孤立的子系统. 在此情况下, 设

$$H_0 |\alpha\rangle = E_\alpha^0 |\alpha\rangle$$

$$H |n\rangle = E_n |n\rangle$$

这里, 用拉丁字母标记子系统, 希腊字母标记其他部分. 于是, 薛定谔方程为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |t\rangle = (H_0 + H) |t\rangle$$

令

$$|\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)\rangle = \sum_n |C_n(\mathbf{R}, t)\rangle |\psi_n(\mathbf{r})\rangle = \sum_{n\alpha} C_{n\alpha} |\alpha\rangle |n\rangle$$

代入薛定谔方程, 得到

$$i\hbar \frac{\partial C_{n\alpha}}{\partial t} = (E_\alpha^0 + E_n) C_{n\alpha}$$

解得

$$C_{n\alpha}(t) = C_{n\alpha}(0) e^{-i(E_\alpha^0 + E_n)t/\hbar}$$

这样就有

$$\begin{aligned} \rho_{mn}(t) &= \sum_\alpha \sum_\beta C_{n\alpha}(0)^* C_{m\beta}(0) e^{i(E_\alpha^0 - E_\beta^0 + E_n - E_m)t/\hbar} \langle \alpha | \beta \rangle \\ &= \sum_\alpha C_{n\alpha}(0)^* C_{m\alpha}(0) e^{i(E_n - E_m)t/\hbar} \end{aligned}$$

所以

$$\frac{\partial \rho_{mn}}{\partial t} = \sum_{\alpha} C_{n\alpha}(0)^* C_{m\alpha}(0) \frac{\partial}{\partial t} (e^{i(E_n - E_m)t/\hbar}) = \frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) \rho_{mn} \quad (3.2.1)$$

而:

$$\begin{aligned} (E_n - E_m) \rho_{mn} &= E_n \rho_{mn} - E_m \rho_{mn} \\ &= \sum_l [\rho_{ml} \delta_{ln} E_n - E_m \delta_{ml} \rho_{ln}] \\ &= \sum_l [\langle m | \rho | l \rangle \langle l | H | n \rangle - \langle m | H | l \rangle \langle l | \rho | n \rangle] \\ &= \langle m | \rho H - H \rho | n \rangle \end{aligned}$$

即得

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H, \rho] \quad (3.2.2)$$

注意, 方程 (3.2.2) 与力学的 Heisenberg 方程差一符号, 密度矩阵的形式解:

$$\rho(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} H t} \rho(0) e^{\frac{i}{\hbar} H t} \quad (3.2.3)$$

在能量表象下:

$$\langle m | \rho(t) | n \rangle = \rho_{mn}(0) e^{-i(E_m - E_n)t/\hbar} \quad (3.2.4)$$

当 ρ 不显含时间时, $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$

$$[H, \rho] = 0 \quad (3.2.5)$$

故:

$$\rho = \rho(H)$$

这是刘维方程的定态解. 这个解在能量表象中是对角的.

平衡态时, 对于微正则系综, 即由封闭, 孤立系统构成的系综, 其体积 V , 粒子数 N , 能量介于 $E - \Delta \leq E_k \leq E$ 之间.

量子统计物理的基本假定是: 孤立系达平衡态时, 系统密度矩阵在能量表象下处于任一可能的量子态的概率为,

$$\rho = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_K |K\rangle \langle K|, & E - \Delta \leq E_K \leq E \\ 0, & E_K < E - \Delta \text{ 和 } E_K > E \end{cases} \quad (3.2.6)$$

Ω 是粒子数为 N , 体积 V , 能量介于 $E - \Delta$ 到 E 之间的系统可达到的量子态的数目. 显然 $\sum_K \langle K | \rho | K \rangle = \text{Tr} \rho = 1$, 熵也可以等价地定义为

$$S = -k \text{Tr}(\rho \ln \rho) = -k \sum_K \rho_K \ln \rho_K \quad (3.2.7)$$

在微正则系综的假定下, 熵为

$$S = k \ln \Omega$$

与前面的定义完全相同. 关于基本假定的另外一种看法是, 把上式关于熵的表达式作为基本假定, 即在平衡条件下, 熵可以写成系统的微观状态数 Ω 的对数乘以玻尔兹曼常数. 对于宏观系统, 粒子数 N 是大数, 而 Ω 则大致为 e^N 的量级, 是超大数. 在使用上述基本假定时, 实在无需强调是孤立系. 而在此观点下, 下面将要介绍的正则系综, 巨正则系综等, 可以看成是在基本假定下的计算规则. **微正则分布具有极值性质:** 由(3.2.7)定义的熵, 具有极值性质. 也就是说, 对于微正则分布, 熵取极大, 而任何其他分布的熵均小于微正则系综的熵. 这可简单证明如下: 设另有一分布 ρ' , 在能量表象下为对角, 对角矩阵元为 ρ'_K , 满足归一化条件 $\sum_K \rho'_K = 1$.

$$\begin{aligned} S' &= -k \operatorname{Tr}(\rho' \ln \rho') \\ &\leq -k \operatorname{Tr}(\rho' \ln \rho) \\ &= k \sum_K \rho'_K \ln \Omega \\ &= k \ln \Omega \\ &= -k \operatorname{Tr}(\rho \ln \rho) \\ &= S \end{aligned} \tag{3.2.8}$$

即

$$S \geq S' \tag{3.2.9}$$

上面证明中第二步的不等号可证明如下, 在能量表象下

$$\operatorname{Tr}(\rho'(\ln \rho - \ln \rho')) = \sum_k \rho'_k \ln \frac{\rho_k}{\rho'_k}$$

对于任意 $x > 0$, 有不等式,

$$\ln x \leq x - 1, \text{①} \tag{3.2.10}$$

代入上式得到

$$\sum_k \rho'_k \ln \frac{\rho_k}{\rho'_k} \leq \sum_k \rho'_k \left(\frac{\rho_k}{\rho'_k} - 1 \right) = \sum_k \rho_k - \sum_k \rho'_k = 0$$

即

$$\operatorname{Tr}(\rho'(\ln \rho - \ln \rho')) \leq 0, \quad -\operatorname{Tr}(\rho' \ln \rho') \leq -\operatorname{Tr}(\rho' \ln \rho)$$

① 构造函数 $f(x) = \ln x - x + 1$, 当 $x = 1$ 时, $f(1) = 0$, $\frac{df}{dx} = \frac{1}{x} - 1$, 当 $x > 1$ 时, $\frac{df}{dx} < 0$, 当 $x < 1$ 时, $\frac{df}{dx} > 0$, 所以, 从 $x = 1$ 出发, 向两个方向的变化时, $f(x)$ 均减小, 即 $x \neq 1$ 时恒有 $f(x) < 0$, 即 $\ln x \leq x - 1$, 等号仅在 $x = 1$ 时成立.

这样, 基本假定也可以改为在平衡态, 微正则系综下由(3.2.7)所定义的系统的熵取极大值.

正则系综: 给定粒子数 N , 体积 V , 温度 T 的系统构成的系综, 其密度算符为

$$\rho = \frac{1}{Z_C(\beta, V, N)} e^{-\beta H} \quad (3.2.11)$$

而

$$Z_C(\beta, V, N) = \text{Tr}(e^{-\beta H}) \quad (3.2.12)$$

由配分函数 Z_C 可以得到自由能 F 为

$$F(\beta, V, N) = -\beta^{-1} \ln Z_C(\beta, V, N) \quad (3.2.13)$$

由 F 便可通过微分求出系统的各个热力学量.

在能量的表象下, 利用经典统计时完全相同的手续, 可以导出正则分布, 这里不再给出几乎完全相同的计算.

正则分布具有极值性质: 设正则分布对应的平均能量为

$$\langle H \rangle = \text{Tr}(\rho H) \quad (3.2.14)$$

且

$$\text{Tr} \rho = 1$$

若 ρ' 为能得到与正则分布相同平均能量的另一分布, 即

$$\text{Tr} \rho' H = \text{Tr} \rho H$$

则 ρ' 的熵不大于 ρ 的熵, 即在给定温度的条件下, 正则分布是熵极大的分布. 这是正则分布的极值性质.

这一性质证明如下, 由(3.2.7)

$$\begin{aligned} S' &= -k \text{Tr}(\rho' \ln \rho') \\ &\leq -k \text{Tr}(\rho' \ln \rho) \\ &= k \text{Tr}(\rho' (\ln Z_C + \beta H)) \\ &= k \ln Z_C \text{Tr} \rho' + k\beta \text{Tr}(\rho' H) \\ &= k \text{Tr}(\rho) \ln Z_C + k\beta \text{Tr}(\rho H) \\ &= k \text{Tr}[\rho (\ln Z_C + k\beta H)] \\ &= -k \text{Tr}(\rho \ln \rho) \\ &= S \end{aligned}$$

即

$$S \geq S' \quad (3.2.15)$$

巨正则系综是 V 固定, 化学势 μ 固定, 温度 T 固定, 粒子数可变, 能量可变的系统的系综. 其密度矩阵,

$$\rho = Z_G^{-1}(\beta, \mu, V) e^{-\beta(H - \mu N)} \quad (3.2.16)$$

其中:

$$Z_G = \text{Tr}(e^{-\beta(H - \mu N)}) \quad (3.2.17)$$

为巨配分函数. 可把 Z_G 改写为

$$Z_G = \sum_{N \geq 0} z^N Z_C(\beta, V, N) \quad (3.2.18)$$

这里

$$z = e^{\beta\mu}$$

称为系统的逸度. 与巨正则系综对应的热力学特征函数为广势函数.

$$\Omega_G(\beta, \mu, v) = -\beta^{-1} \ln Z_G(\beta, \mu, v) \quad (3.2.19)$$

这个分布的推导方式与经典统计的推到类似, 不再重复, 同样, 可以用类似方法证明, 在给定温度和化学势的条件下, 巨正则分布具有极值性质. 即在能够给出相同平均能量 $\text{Tr} \rho H = \langle H \rangle$ 和相同平均粒子数 $\text{Tr} \rho N = \langle N \rangle$ 的所有分布中, 巨正则分布的熵最大, 此处熵由(3.2.7)定义。

T - P 系综是给定温度, 压强和粒子数的系综, 其密度矩阵为

$$\rho = \frac{1}{Z_{TP}} e^{-\beta H + \beta P V}$$

其中

$$Z_{TP}(T, P, N) = \text{Tr}(e^{-\beta H + \beta P V})$$

这里, 对体积的求迹为对于体积的积分. 与 Z_{TP} 对应的热力学势为吉布斯自由能 G

$$G(T, P, N) = -kT \ln Z_{TP}(T, P, N)$$

同样, 也可以证明, 在定温定压定粒子数的条件下, T - P 分布具有极值性质. 即在能够给出相同平均能量 $\text{Tr} \rho H = \langle H \rangle$ 和相同平均体积 $\text{Tr} \rho V = \langle V \rangle$ 的所有分布中, T - P 分布的熵最大, 此处熵由(3.2.7)定义。

这里需要注意的是, 对于几种分布, 其熵极大是指系统的熵极大, 而不是出发点的系综的熵极大. 所以, 这些熵极大的结论并不是平庸的结果. 它表明无论外界的约束条件

如何, 平衡态的熵总是极大, 在任何外界条件下, 系统偏离平衡都对应于熵的减少. 由于极值性质, 平衡态统计物理的基本假定也可以换为 (3.2.7) 定义的熵在给定宏观约束下的极大.

看几个简单的密度矩阵的例子.

例题 3.5. 箱中的单粒子

解:

质量为 m 的粒子, 位于 L^3 箱中

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$$

取周期性边界条件

$$\varphi(x, y, z) = \varphi(x + L, y, z) = \varphi(x, y + L, z) = \dots$$

本征函数:

$$\varphi_E(\mathbf{r}) = \frac{1}{L^{3/2}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

本征值

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m},$$

波矢

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$$

$$n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$$

与热源相接触处于平衡态. 密度算符为:

$$\rho = Z_C^{-1} e^{-\beta H}$$

取坐标表象

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{r} | \rho | \mathbf{r}' \rangle &= Z_C^{-1} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | e^{-\beta H} | \mathbf{k}' \rangle \langle \mathbf{k}' | \mathbf{r}' \rangle \\
&= Z_C^{-1} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} e^{-\beta E_{\mathbf{k}}} \varphi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}') \\
&= Z_C^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') e^{-\beta E_{\mathbf{k}}} \\
&= \frac{1}{L^3 Z_C} \sum_{\mathbf{k}} e^{-\frac{\beta \hbar^2 k^2}{2m}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \\
&= \frac{1}{(2\pi)^3 Z_C} \int d\mathbf{k} e^{-\frac{\beta \hbar^2 k^2}{2m} + i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \\
&= \frac{1}{Z_C} \left(\frac{m}{2\pi \hbar^2 \beta} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2\hbar^2 \beta} (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2}
\end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned}
Z_C &= \text{Tr}(e^{-\beta H}) \\
&= \int d\mathbf{r} \langle \mathbf{r} | e^{-\beta H} | \mathbf{r} \rangle \\
&= \int d\mathbf{r} \sum_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | \mathbf{r} \rangle e^{-\beta E_{\mathbf{k}}} \\
&= \int d\mathbf{r} \sum_{\mathbf{k}} |\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 e^{-\beta E_{\mathbf{k}}} \\
&= V \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{-\frac{\beta \hbar^2 k^2}{2m}} \\
&= V \left(\frac{m}{2\pi \hbar^2 \beta} \right)^{3/2}
\end{aligned}$$

因此

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{V} \exp \left\{ -\frac{m}{2\hbar^2 \beta} (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2 \right\} = \frac{1}{V} \exp \left\{ -\pi \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2}{\lambda^2} \right\}$$

这里 $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}$ 是热波长. 注意到, 密度矩阵是对称的

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho(\mathbf{r}', \mathbf{r})$$

其对角元代表粒子处于 \mathbf{r} 的概率

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = \text{const.}$$

即所有可能位置是等概率的, 这就回到了基本假设.

非对角元反映了粒子展延度, 这是量子效应. 对于动能为 kT 的粒子, 其动量大小为 $p = \sqrt{2mkT}$, 对应的德布罗意波长为 $\lambda_B = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mkT}}$, 这与热波长的大小是一致的,

也许是因为这个原因, λ 又被称为“德布罗意热波长”. 德布罗意波长代表粒子的量子相关长度, 或粒子的延展度. 当 $\beta \rightarrow 0$ 即温度趋于无限大时, 热波长趋向于 0, 量子效应消失,

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rightarrow \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

平均能量:

$$\langle H \rangle = \text{Tr}(\rho H) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \text{Tr}(e^{-\beta H}) = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_C = \frac{3}{2} kT$$

这是预期的结果.

例题 3.6. 谐振子

解:

为简单起见, 取质量为 1, 其哈密顿量为

$$H = \frac{\hbar^2 \partial^2}{2 \partial q^2} + \frac{1}{2} \omega^2 q^2$$

能级为:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

先求坐标空间的概率分布. 第 n 个能级的位置分布为

$$\psi_n^2(q)$$

处于第 n 个态的概率为:

$$P_n = a e^{-\beta E_n}, \quad a = \text{const.}$$

于是

$$dP_q = a dq \sum_n \psi_n^2 e^{-\beta E_n}$$

记

$$dP_q = \rho_q dq$$

$$\rho_q = a \sum_n e^{-\beta E_n} \psi_n^2(q)$$

为了求此和, 考虑

$$\frac{d\rho_q}{dq} = 2a \sum_n e^{-\beta E_n} \psi_n \frac{d\psi_n}{dq}$$

利用动量算符的坐标表示 $p = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dq}$,

$$\begin{aligned} \frac{d\psi_n}{dq} &= \frac{i}{\hbar} p \psi_n = \frac{i}{\hbar} (p_{n-1,n} \psi_{n-1} + p_{n+1,n} \psi_{n+1}) \\ &= \frac{\omega}{\hbar} (q_{n-1,n} \psi_{n-1} - q_{n+1,n} \psi_{n+1}) \end{aligned}$$

这里利用了动量矩阵元和坐标矩阵元之间的如下关系

$$p_{n-1,n} = -i\omega q_{n-1,n}, \quad p_{n+1,n} = i\omega q_{n+1,n}$$

于是

$$\frac{d\rho_q}{dq} = \frac{2a\omega}{\hbar} \left\{ \sum_n q_{n-1,n} \psi_n \psi_{n-1} e^{-\beta E_n} - q_{n+1,n} \psi_n \psi_{n+1} e^{-\beta E_n} \right\}$$

对第二项, 做代换

$$n \rightarrow n+1$$

注意到

$$E_{n+1} = E_n + \hbar\omega, \quad q_{n+1,n} = q_{n,n+1}, \quad q_{-1,0} = 0$$

得到:

$$\frac{d\rho_q}{dq} = -\frac{2a\omega}{\hbar} (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \sum_n q_{n,n+1} \psi_n \psi_{n+1} e^{-\beta E_n}$$

同理可得:

$$q\rho_q = a(1 + e^{-\beta\hbar\omega}) \sum_n q_{n,n+1} \psi_n \psi_{n+1} e^{-\beta E_n}$$

两式比较可得

$$\frac{d\rho_q}{dq} = -\left(\frac{2\omega}{\hbar} \tanh \frac{\beta\hbar\omega}{2} \right) q\rho_q$$

于是

$$\rho_q = \text{const} \times \exp \left\{ -q^2 \frac{\omega}{\hbar} \tanh \frac{\beta \hbar \omega}{2} \right\}$$

归一化得:

$$\rho_q = \left(\frac{\omega}{\pi \hbar} \tanh \frac{\beta \hbar \omega}{2} \right)^{1/2} \exp \left\{ -q^2 \frac{\omega}{\hbar} \tanh \frac{\beta \hbar \omega}{2} \right\}$$

经典情形:

$$\begin{aligned} \rho_q &= \text{const} \times e^{-\frac{\beta \omega^2 q^2}{2}} \\ &= \frac{\omega}{\sqrt{2\pi kT}} e^{-\frac{\beta \omega^2 q^2}{2}} \end{aligned}$$

当 $T \gg \hbar\omega$ 时, 量子效应不重要, 密度矩阵的对角元趋向经典结果

$$\rho_q = \frac{\omega}{\sqrt{2\pi kT}} \exp \left\{ -\frac{\beta \omega^2 q^2}{2} \right\}$$

当 $\hbar\omega \gg T$ 时, 成为

$$\rho_q = \sqrt{\frac{\omega}{\pi \hbar}} e^{-q^2 \omega / \hbar}$$

这是谐振子的基态分布.

接下来计算谐振子坐标表象下的密度矩阵的非对角元

$$\rho(q, q') = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} \psi_n(q) \psi_n(q')$$

令 $q = r + s$, $q' = r - s$, 做类似于前面的计算得到

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial s} &= \frac{\partial \rho}{\partial q} - \frac{\partial \rho}{\partial q'} \\ &= -\frac{c\omega}{\hbar} (1 + e^{-\beta \hbar \omega}) \times \sum_0^{\infty} q_{nn+1} [\psi_{n+1}(q) \psi_n(q') - \psi_n(q) \psi_{n+1}(q')] \end{aligned}$$

再计算 $s\rho = \frac{1}{2}(q - q')\rho$, 并与上式比较, 得到

$$\frac{\partial \rho}{\partial s} = -s\rho \frac{2\omega}{\hbar} \coth \left(\frac{\rho \hbar \omega}{2} \right)$$

求解此方程得

$$\rho(q, q') = A e^{-s^2 \frac{\omega}{\hbar} \coth \frac{\beta \hbar \omega}{2}}$$

A 由 $s = 0$ 时, $q = q'$, 上面的结果趋向于对角元来决定. 最后得到

$$\rho(q, q') = \left(\frac{\omega}{\pi \hbar} \tanh \frac{\beta \hbar \omega}{2} \right)^{1/2} \times \exp \left\{ -\frac{\omega(q+q')^2}{4\hbar} \tanh \frac{\beta \hbar \omega}{2} - \frac{\omega(q-q')^2}{4\hbar} \coth \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right\}$$

谐振子的平均能量为

$$\langle E \rangle = \text{Tr}(\rho H) = -\frac{\partial \ln Z_C}{\partial \beta}$$

$$Z_C = \text{Tr}(e^{-\beta H}) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+\frac{1}{2})\hbar\omega} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

求导, 得到

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

利用已经求得的坐标表象下的密度矩阵, 也可以在坐标表象下计算能量的平均值

$$\langle E \rangle = \int dq dq' \rho(q, q') H(q', q)$$

$$H(q, q') = \left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2}\omega^2 q^2 \right) \delta(q - q')$$

这样就有

$$\langle E \rangle = \int dq \left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{d^2}{dq^2} \rho(q, q') + \frac{1}{2}\omega^2 q^2 \rho(q, q') \right)_{q'=q}$$

代入 $\rho(q, q')$ 的表达式, 计算积分, 得到

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega \coth \frac{\beta\hbar\omega}{2} = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

当 $T \rightarrow 0$, 即 $\beta \rightarrow \infty$,

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega + \hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}$$

热容量

$$C = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = k(\beta\hbar\omega)^2 e^{-\beta\hbar\omega}$$

当 $T \rightarrow \infty$, $\beta \rightarrow 0$,

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{1}{\beta} = \frac{1}{2}\hbar\omega + kT$$

热容量为

$$C = k$$

与经典的能量均分定律相同.

3.3 热力学极限

统计力学研究的是大数粒子的系统, 它总有一定的体积 (宏观的) V , 哈密顿与 V 的关系通过动能, 相互作用及势能来反映, 考虑一系列系统, 体积为 V_K , 实验证实, 任一热力学强度量 G_K 为

$$G_K = G + \Delta G_K(V_K)$$

且

$$\Delta G_K(V_K) \ll G$$

$$G_K(V_K)|_{V_K \rightarrow \infty} = G$$

只要 V_K 足够大, 则 $G_1 \approx G_2 \cdots \approx G_K = G$. 任一热力学广延量 G_k , 除以 V_k 后, 具有上述性质. 因此, 只需研究 $V \rightarrow \infty$ 的情形, 使理论简单化.

注意, 增加 V 时, 必须同时增加 N , 使 $n = N/V$ 不变. 极限 $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, N/V = n = \text{const}$ 为热力学极限. 对一般系统, 热力学极限是存在的. 但对于某些系统, 如高度稀薄的气体等, 边界效应不能忽略, 热力学极限不存在.

当热力学极限成立时, 广延量 (如自由能) 可写为:

$$F(T, V, N) = V\tilde{f}(T, n) = Nf(T, n)$$

f 称为自由能密度.

热力学极限的存在性问题:

在相互作用势的适当假定下, 可以证明, 热力学极限是存在的. 设系统的哈密顿量可以写为动能部分加相互作用部分 H' . 热力学极限存在的条件是如下两个要求

1, 对任意 $(q_1 \cdots q_N)$,

$$H'(q_1 \cdots q_N) \geq -NW_A$$

其中 W_A 与 N 无关. 只要粒子之间的相互作用势随 r 足够快地 $\rightarrow 0$, 这个条件就能满足.

2, 若把系统中的粒子任意分成两组,

$$H'(q_1 \cdots q_{N_1}, q'_1 \cdots q'_{N_2}) - H'(q_1 \cdots q_{N_1}) - H'(q'_1 \cdots q'_{N_2}) \leq 0$$

上式表明排斥力程较小. $H_{I,II} \leq 0$, 系统不会散开.

显然, 万有引力势, 库仑势均不满足这二个条件. 在带电粒子情形, 需要加上电中性条件, 而纯粹由万有引力作用的系统, 不满足热力学极限的要求.

对于一般的宏观物体, 这两个条件一般是满足的.

如果热力学极限存在, 则量子统计系综具有热力学等价性, 即不同的系综得到的热力学量相同. 统计系综由组成系综的系统所处的宏观条件而定义, 但对于热力学问题, 因存在热力学等价性, 所以在理论上常常视问题方便而选择系综, 并不限定其被定义的

条件. 当用一种系综来替代另一种系综时, 各个系综求得的热力学量是相同的. 这里, 系综平均值和给定系综时的固定量, 均等于对应的热力学量.

3.4 量子统计的经典极限

当温度较高, 密度较小时, 量子效应不重要, 此时, 量子系综转变为经典系综, 而量子系综的配分函数亦变为经典系综的配分函数.

设有 N 个粒子的系统, 相互作用为 $\phi(x_1 \cdots x_N)$, 不考虑自旋.

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \phi(x_1 \cdots x_N)$$

假定满足条件,

(1), 热波长远小于粒子的间距, $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} \ll d = \frac{1}{n^{1/3}}$, n 为粒子密度, d 是粒子平均间距.

(2), 互作用 ϕ 在热波长范围内变化不大.

若粒子间相互作用为: $\phi_{ij} \sim \frac{1}{r_{ij}^\alpha}$, 则热力学极限存在的要求为 $\alpha > 3$. 一般中性原子情形 $\alpha = 6$, 带电粒子气体, 考虑了电中性条件后: $d_{ij} \sim e^{-r_{ij}/r_D}$. r_D 为德拜长度.

由于

$$\frac{\delta\phi}{\phi} \sim \frac{\alpha\delta r_{ij}}{r_{ij}}$$

如取 $\delta r_{ij} \sim \lambda$, $r_{ij} \sim d$,

$$\frac{\delta\phi}{\phi} \sim \frac{\alpha\lambda}{d}$$

所以, 如果第一个条件满足, 则第二个一般也满足.

正则配分函数为

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

如果条件 (1) 满足, 则粒子的波包基本上没有重叠, 如图3.4.1所示.

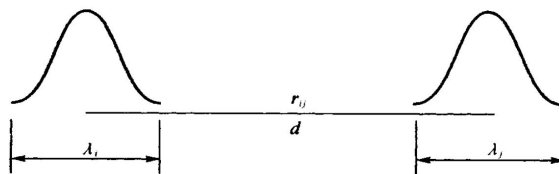


图 3.4.1:

在此条件下, 将一容器分隔成 M 个小格子, 格子的边长为 l , 使满足 $\lambda \ll l \ll d$. 每一小格的体积为 $\tau = l^3$. 令每一小格的角标为 \mathbf{a}_α , $\alpha = 1, 2, \dots, M$ (也可以取小格的中心坐标为 \mathbf{a}_α). 在上述条件下, 大部分格子是空的, 每个格子有多于一个粒子占据的概率非常小, 忽略每一格中多于一个粒子的情形.

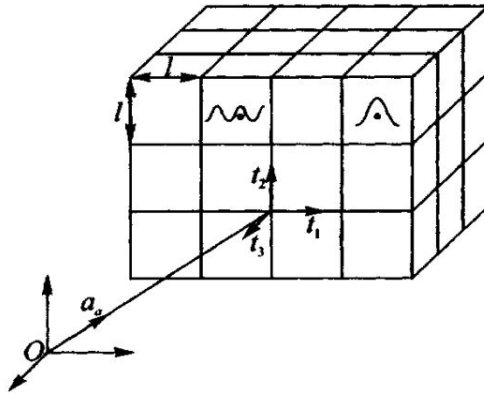


图 3.4.2:

于是整个系统的波函数可写为

$$\Psi_{\mathbf{a}_j, \mathbf{k}_l}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P}} \delta_{\mathcal{P}} \prod_i \psi_{\mathbf{a}_j, \mathbf{k}_l}(\mathbf{r}_i) \quad (3.4.1)$$

其中 \mathcal{P} 表示 N 个粒子的排列, $\delta_{\mathcal{P}}$ 对玻色子为 1, 对费米子, 按照 \mathcal{P} 相对于初始次序的奇偶取 -1 或 1 . \mathbf{k}_l 表示第 l 个单粒子态的波矢量, $\psi_{\mathbf{a}_j, \mathbf{k}_l}(\mathbf{r}_i)$ 表示单个粒子的波函数. 由边界条件有

$$\psi_{\mathbf{a}_j, \mathbf{k}_l}(\mathbf{r}_i) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\tau}} \sin[\mathbf{k}_{lx}(\mathbf{r}_i - \mathbf{a}_j)_x] \sin[\mathbf{k}_{ly}(\mathbf{r}_i - \mathbf{a}_j)_y] \sin[\mathbf{k}_{lz}(\mathbf{r}_i - \mathbf{a}_j)_z] & \text{如 } \mathbf{r}_i \text{ 在格 } \mathbf{a}_j \text{ 内,} \\ 0 & \text{如 } \mathbf{r}_i \text{ 在格 } \mathbf{a}_j \text{ 外.} \end{cases} \quad (3.4.2)$$

当 \mathbf{a}_j 遍及所有的小格, 忽略两个粒子在同一小格, 其波函数是完备的. 在波矢量 $\mathbf{k}_i \rightarrow \mathbf{k}_i + d\mathbf{k}_i$, $i = 1, 2, \dots, N$ 间的状态数为

$$\frac{\tau^N}{(2\pi)^{3N}} \prod_{i=1}^N d^3 \mathbf{k}_i$$

对每个态, 可认为哈密顿量 H 是对角的

$$H = \sum_i \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 + \phi$$

这是因为 $\nabla\psi$ 为有限, 积分也是有限的,

$$\begin{aligned} & \int \psi_{\mathbf{a}_j, \mathbf{k}_l}^*(\mathbf{r}_i) \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \psi_{\mathbf{a}_j, \mathbf{k}_l}(\mathbf{r}_i) d^3\mathbf{r}_i \\ &= \hbar^2 \int |\nabla\psi_{\mathbf{a}_j, \mathbf{k}_l}(\mathbf{r}_i)|^2 \frac{1}{2m} d^3\mathbf{r}_i = \frac{\hbar^2 k_l^2}{2m}. \end{aligned}$$

这里, 一般 $l \neq i$, 但由 (3.4.1) 的波函数计算动能的结果为 $N!$ 项除以 $N!$, 每一项都等于 $\sum_i \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m}$, 这个求和中的每一个 $\frac{\hbar^2 k_i^2}{2m}$ 是系统中某个粒子的动能, 我们在这里就可以把 i 与第 i 个粒子对应起来. 又知, ϕ 在小格的范围内变化很小, 故可认为是常数, 因此 H 是对角的, 而 (3.4.1) 和 (3.4.2) 式就是 H 的本征函数.

由于粒子是全同的, 是不可区分的, 因此粒子交换并不增加新的态. 但当 \mathbf{a}_i 遍及整个空间时, 积分就重复了 $N!$ 次, 因此实际的态数应该除以 $N!$, 即

$$\tau^N \rightarrow \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N d\mathbf{r}_i^3$$

故

$$Z_C = \frac{1}{N!} \int \frac{\prod d\mathbf{r}_i^3 d\mathbf{p}_i^3}{(2\pi)^{3N} \hbar^{3N}} e^{-\frac{H}{kT}}$$

其中利用了 $d^3\mathbf{k}_i = \frac{d^3\mathbf{p}_i}{\hbar^3}$,

$$Z_C = \text{Tr}(e^{-\beta H}) \approx \int \frac{dqdp}{N! \hbar^{3N}} e^{-\beta H(p,q)}$$

上式可以简写为,

$$Z_C = \int d\Gamma e^{-\beta H(p,q)}, \quad d\Gamma = \frac{dqdp}{N! \hbar^{3N}}$$

高温下, 波包较小, 波函数无重叠. 例: $T = 300\text{ K}$ 的 He 原子, $m_{\text{He}} = 6.6 \times 10^{-24}\text{ g}$, $n = 2.5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$, $\lambda \simeq 0.14\text{ \AA}$, $d \simeq 33\text{ \AA}$. 满足经典极限的条件 $\lambda \ll d$.

上述经典极限可以从量子系综分布出发, 利用坐标表象和波函数的对称性严格证明. 我们只讨论正则系综的情形. 取基函数为粒子动量的本征函数的对称或反对称组合, 并在坐标表象中计算. 对于波色子, 基函数为

$$\Psi_{P_1, P_2, \dots, P_N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \psi_{P_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{P_2}(\mathbf{r}_2) \cdots \psi_{P_N}(\mathbf{r}_N)$$

这里, (P_1, P_2, \dots, P_N) 为 (p_1, p_2, \dots, p_N) 的一个置换. 对于费米子,

$$\Psi_{P_1, P_2, \dots, P_N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^{\delta_P} \psi_{P_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{P_2}(\mathbf{r}_2) \cdots \psi_{P_N}(\mathbf{r}_N)$$

其中, δ_P 为把 $(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$ 变为 $(P\mathbf{p}_1, P\mathbf{p}_2, \dots, P\mathbf{p}_N)$ 的置换数. 可以把这两种情况统一写成

$$\Psi_{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (\pm)^{\delta_P} \psi_{P\mathbf{p}_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{P\mathbf{p}_2}(\mathbf{r}_2) \cdots \psi_{P\mathbf{p}_N}(\mathbf{r}_N)$$

其中的“+”号代表玻色子, “-”号代表费米子.

如果取系统为足够大的立方盒子, 取周期性边界条件, 则

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

这里, 为简化符号, 定义 $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. 利用这个表象, 配分函数为

$$Z_C = \sum_{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N} \frac{1}{V^N} \int d^3N\mathbf{r} \frac{1}{N!} \sum_P (\pm)^{\delta_P} e^{-i\sum_j P\mathbf{k}_j\cdot\mathbf{r}_j} e^{-\beta H} \sum_{P'} (\pm)^{\delta_{P'}} e^{-i\sum_j P'\mathbf{k}_j\cdot\mathbf{r}_j}$$

上式中, 对于 $(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$ 的求和, 可以转化为对各个动量的积分, 每个动量的积分元是 $\frac{Vd^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}$ (见 (1.2.1)), 积分对应于所有微观状态的求和. 但是, 在采用了对称化的波函数后, 一组 $\{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N\}$, 对应于一个状态, 与各个 \mathbf{p}_i 的排列次序无关, 积分只对各个异的状态进行, 这样的积分, 自然是非常不方便的, 但注意到, N 个 \mathbf{p}_i 的各种重排共有 $N!$ 种, 如果不加限制的对每个 \mathbf{p}_i 积分, 则多算了 $N!$ 次, 所以, 只要在结果中除以 $N!$, 就可以对每个 \mathbf{p}_i 独立积分了.

另一方面, 上式中的两个对于排列的求和, 实际上只需要保留一个即可, 这是因为, 例如对于 P' 中的任意一个给定的排列, P 中的每一项与其相乘后, 所得的 $N!$ 项已经穷尽了所有的配对, 所以 P' 中的每一项和 P 中的 $N!$ 项的配对结果都相同, 这样, 可以取消对于 P' 的求和, 而只保留一项, 再把所得结果乘以 $N!$ 即可.

这样, 考虑到上述两个因素, 两个 $N!$ 恰好相消, 配分函数可以写成

$$Z_C = \int d\Gamma \sum_P (\pm)^{\delta_P} e^{-i\sum_j P\mathbf{k}_j\cdot\mathbf{r}_j} e^{-\beta H} e^{i\sum_j \mathbf{k}_j\cdot\mathbf{r}_j} \quad (3.4.3)$$

其中

$$d\Gamma = \frac{d^3N\mathbf{k}d^3N\mathbf{r}}{N!(2\pi)^{3N}} = \frac{d^3N\mathbf{p}d^3N\mathbf{r}}{N!(2\pi)^{3N}\hbar^{3N}} = \frac{d^3N\mathbf{p}d^3N\mathbf{r}}{N!h^{3N}} \quad (3.4.4)$$

令

$$I = e^{-\beta H} e^{i\sum_j \mathbf{k}_j\cdot\mathbf{r}_j} \quad (3.4.5)$$

这是算符 $e^{-\beta H}$ 作用到函数 $e^{-i\sum_j \mathbf{k}_j\cdot\mathbf{r}_j}$ 上的结果. 我们来求 I . 首先, 如果是理想气体, $H = -\sum_j \frac{\hbar^2 \nabla_j^2}{2m}$, 则

$$I = e^{-\beta \sum_j p_j^2/2m} e^{-i\sum_j \mathbf{k}_j\cdot\mathbf{r}_j}$$

配分函数

$$Z_C = \int d\Gamma \sum_P (\pm)^{\delta_P} e^{-i\sum_j P\mathbf{k}_j\cdot\mathbf{r}_j} e^{-\beta \sum_j p_j^2/2m} e^{i\sum_j \mathbf{k}_j\cdot\mathbf{r}_j}$$

可以把对 P 的求和按照不交换 (1 项), 交换一对 ($\frac{N(N-1)}{2}$ 项), 等等列出, 得到

$$Z_C = \int d\Gamma e^{-\beta E(\mathbf{p})} \left(1 \pm \sum_{i>j} e^{i\mathbf{k}_i \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} e^{i\mathbf{k}_j \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)} + \dots \right)$$

定义

$$w_{ij} = \frac{\int d\mathbf{k}_i e^{-\beta \hbar^2 k_i^2 / 2m} e^{i\mathbf{k}_i \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}}{\int d\mathbf{k} e^{-\beta \hbar^2 k^2 / 2m}} = e^{-\pi |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^2 / \lambda^2} \quad (3.4.6)$$

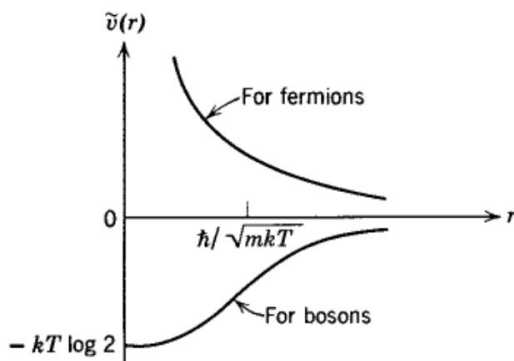
其中 $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}$ 为热波长. 进一步, 引入等效相互作用势

$$v_{ij} = -kT \ln(1 \pm w_{ij}^2) = -kT \ln \left(1 \pm e^{-2\pi |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^2 / \lambda^2} \right)$$

则配分函数可以写成

$$\begin{aligned} Z_C &= \int d\Gamma e^{-\beta E(\mathbf{p})} \left(1 \pm \sum_{i>j} w_{ij}^2 + \dots \right) \\ &\approx \int d\Gamma e^{-\beta E(\mathbf{p})} \prod_{i>j} (1 \pm w_{ij}^2) \\ &= \int d\Gamma e^{-\beta E(\mathbf{p}) - \beta \sum_{i>j} v_{ij}} \end{aligned} \quad (3.4.7)$$

这里, 由于量子效应导致的等效相互作用对于玻色子是吸引作用, 对于费米子是排斥作用. 其图像如图所示.



如果完成(3.4.7)第一行的计算, 得到

$$Z_C = \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}} \left(1 \pm \frac{N^2 \lambda^3}{4\sqrt{2}V} \right) = \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}} \left(1 \pm \frac{N \lambda^3}{4\sqrt{2}V} \right)^N$$

最后一步利用了广延性的假定. 注意到 $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}$, 所以, 因量子全同性导致的最低修正的量级是 \hbar^3 . 由所得 Z_C 取对数, 得到自由能为

$$F = -NkT \ln \frac{V}{N \lambda^3} - NkT - NkT \ln \left(1 \pm \frac{N \lambda^3}{4\sqrt{2}V} \right) \quad (3.4.8)$$

把对数项对小量 λ 展开, 得到

$$F = -NkT \ln \frac{V}{N\lambda^3} - NkT - (\pm)NkT \frac{N\lambda^3}{4\sqrt{2}V} \quad (3.4.9)$$

上式对 V 求导数, 得到物态方程

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NkT}{V} - (\pm)kT \frac{N^2\lambda^3}{4\sqrt{2}V^2} = \frac{NkT}{V} \left(1 - (\pm) \frac{1}{4\sqrt{2}} \frac{N\lambda^3}{V} \right) \quad (3.4.10)$$

这样, 就得到了纯粹由量子全同性导致的对于物态方程的修正, 对应的第二位力系数为

$$a_2 = -(\pm) \frac{1}{4\sqrt{2}}$$

对波色子, 为负值, 来自于等效的吸引相互作用; 对于费密子, 为正值, 来自于等效的排斥相互作用. 这种等效相互作用完全来自交换对称性.

现在讨论有相互作用的情形. 对于(3.4.5), 对 β 求导, 得到 I 满足的方程

$$\frac{\partial I}{\partial \beta} = -HI \quad (3.4.11)$$

I 的初始条件为,

$$I(0) = e^{i \sum_j \mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}_j}$$

在坐标表象下, 哈密顿算符为

$$H = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \quad (3.4.12)$$

对应的经典哈密顿量是

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \quad (3.4.13)$$

这里 \mathbf{r} 表示 N 个位置矢量 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$, ∇ 表示 N 个梯度算符 $\nabla_1, \nabla_2, \dots, \nabla_N$, $\nabla^2 = \nabla \cdot \nabla = \sum_{i=1}^N \nabla_i^2$. 记 \mathbf{k} 为 N 个波矢量 $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_N$, 则

$$e^{i \sum_j \mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}_j} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

如果完全忽略量子效应, 哈密顿算符成为经典的哈密顿量 $H(p, q)$, I 趋向于

$$I_C = e^{-\beta H} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

为此, 设方程(3.4.11)的解为

$$I = e^{-\beta H} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u \quad (3.4.14)$$

把上式代入方程(3.4.11), 左边为

$$\frac{\partial I}{\partial \beta} = -H e^{-\beta H} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u + e^{-\beta H} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \frac{\partial u}{\partial \beta}$$

现在计算方程的右边,

$$\nabla(e^{-\beta H} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u) = \nabla(e^{-\beta H} u) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + e^{-\beta H} u (i\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

$$\nabla^2(e^{-\beta H} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u) = \nabla^2(e^{-\beta H} u) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + 2\nabla(e^{-\beta H} u) \cdot (i\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - e^{-\beta H} u \mathbf{k}^2 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

于是, 方程的右边为

$$\begin{aligned} & \frac{\hbar^2}{2m} [\nabla^2(e^{-\beta H} u) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + 2\nabla(e^{-\beta H} u) \cdot (-i\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - e^{-\beta H} u \mathbf{k}^2 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}] - U e^{-\beta H} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} [\nabla^2(e^{-\beta H} u) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + 2\nabla(e^{-\beta H} u) \cdot (i\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}] - H e^{-\beta H} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u \end{aligned}$$

分别在方程的左边和右边乘以 $e^{-\beta H} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, 注意到梯度算符 ∇ 只作用于位置的函数, 哈密顿的动能部分是动量的函数, 可以从梯度算符中提出来, 这样, 由左边等于右边, 就得到 u 满足的方程为

$$\frac{\partial u}{\partial \beta} = e^{\beta U} \left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2(e^{-\beta U} u) + i \frac{\hbar^2}{m} \mathbf{k} \cdot \nabla(e^{-\beta U} u) \right] \quad (3.4.15)$$

初始条件为

$$u(0) = 1$$

方程(3.4.15)与初始条件一起可以写成积分方程如下

$$u(\beta) = 1 + \int_0^\beta d\tau e^{\tau U} \left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2(e^{-\tau U} u(\tau)) + i \frac{\hbar}{m} \mathbf{p} \cdot \nabla(e^{-\tau U} u(\tau)) \right] \quad (3.4.16)$$

对上式迭代求解, 并保留到 \hbar^2 , 得到

$$\begin{aligned} u(\beta) = 1 + \int_0^\beta d\tau e^{\tau U} & \left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2(e^{-\tau U}) \right. \\ & \left. + i \frac{\hbar}{m} \mathbf{p} \cdot \nabla \left(e^{-\tau U} \left(1 + \int_0^\tau d\tau' e^{\tau' U} i \frac{\hbar}{m} \mathbf{p} \cdot \nabla(e^{-\tau' U}) \right) \right) \right] \end{aligned} \quad (3.4.17)$$

只做到这阶近似, 注意到

$$\nabla e^{-\tau U} = -\tau e^{-\tau U} \nabla U$$

$$\nabla^2 e^{-\tau U} = \tau^2 e^{-\tau U} (\nabla U)^2 - \tau e^{-\tau U} \nabla^2 U$$

$$\int_0^\tau d\tau' e^{\tau' U} i \frac{\hbar}{m} \mathbf{p} \cdot \nabla(e^{-\tau' U}) = -i \frac{\hbar}{m} \frac{\tau^2}{2} \mathbf{p} \cdot \nabla U$$

$$e^{\tau U} \mathbf{p} \cdot \nabla(e^{-\tau U} \mathbf{p} \cdot \nabla U) = -\tau (\mathbf{p} \cdot \nabla U)^2 + (\mathbf{p} \cdot \nabla)^2 U$$

把上式代入(3.4.17)并完成对 τ 的积分, 得到

$$u = 1 - \frac{\hbar\beta^2}{2m} i\mathbf{p} \cdot \nabla U + \frac{\hbar^2\beta^3}{6m} (\nabla U)^2 - \frac{\hbar^2\beta^2}{4m} \nabla^2 U \\ + \frac{\hbar^2\beta^3}{m^2} \frac{\beta^3}{6} (\mathbf{p} \cdot \nabla)^2 U - \frac{\hbar^2\beta^4}{m^2} \frac{\beta^4}{8} (\mathbf{p} \cdot \nabla U)^2$$

把此结果代入(3.4.14)得到

$$I = e^{-\beta H} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \left\{ 1 + \frac{\hbar^2\beta^3}{6m} (\nabla U)^2 - \frac{\hbar^2\beta^2}{4m} \nabla^2 U - \frac{\hbar\beta}{2m} i\mathbf{p} \cdot \nabla U \right. \\ \left. + \frac{\hbar^2\beta^3}{m^2} \frac{\beta^3}{6} (\mathbf{p} \cdot \nabla)^2 U - \frac{\hbar^2\beta^4}{m^2} \frac{\beta^4}{8} (\mathbf{p} \cdot \nabla U)^2 \right\}$$

再代入(3.4.3) 得到

$$Z_C = \int d\Gamma \sum_P (\pm)^{\delta_P} e^{-i\sum_j P\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}_j} e^{-\beta H} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \left\{ 1 + \frac{\hbar^2\beta^3}{6m} (\nabla U)^2 \right. \\ \left. - \frac{\hbar^2\beta^2}{4m} \nabla^2 U - \frac{\hbar\beta^2}{2m} i\mathbf{p} \cdot \nabla U + \frac{\hbar^2\beta^3}{m^2} \frac{\beta^3}{6} (\mathbf{p} \cdot \nabla)^2 U - \frac{\hbar^2\beta^4}{m^2} \frac{\beta^4}{8} (\mathbf{p} \cdot \nabla U)^2 \right\}$$

类似于理想气体, 对置换 P 的求和保留不交换和交换一对, 得到

$$Z_C = \int d\Gamma e^{-\beta H} \left\{ 1 + \frac{\hbar^2\beta^3}{6m} (\nabla U)^2 - \frac{\hbar^2\beta^2}{4m} \nabla^2 U - \frac{\hbar^2\beta^2}{2m} i\mathbf{p} \cdot \nabla U \right. \\ \left. + \frac{\hbar^2\beta^3}{m^2} \frac{\beta^3}{6} (\mathbf{p} \cdot \nabla)^2 U - \frac{\hbar^2\beta^4}{m^2} \frac{\beta^4}{8} (\mathbf{p} \cdot \nabla U)^2 \right\} \quad (3.4.18) \\ \pm \int d\Gamma \sum_{i>j} e^{i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j) \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} e^{-\beta H}$$

因交换一对粒子的量子效应已经是 \hbar^3 阶, 所以上式最后一行中相互作用的修正部分全部略去. 对于由(3.4.13)给出的经典哈密顿量, 其动能部分是动量的平方和的形式, 这样

$$\int d\mathbf{p} \mathbf{p} e^{-\beta H} = 0$$

$$\frac{\int d\mathbf{p}_i d\mathbf{p}_j \mathbf{p}_i \mathbf{p}_j e^{-\beta H}}{\int d\mathbf{p}_i d\mathbf{p}_j e^{-\beta H}} = \frac{\beta}{m} \mathbf{I} \delta_{ij}$$

把上述结果代入, 配分函数成为

$$Z_C = \int d\Gamma e^{-\beta H} \left\{ 1 + \frac{\hbar^2\beta^3}{24m} \sum_i (\nabla_i U)^2 - \frac{\hbar^2\beta^2}{12m} \sum_i \nabla_i^2 U \pm \sum_{i>j} w_{ij}^2 \right\} \quad (3.4.19)$$

再注意到

$$\int d\mathbf{r}_i e^{-\beta U} \nabla_i^2 U = \int d\mathbf{r}_i \nabla_i \cdot (e^{-\beta U} \nabla_i U) + \beta \int d\mathbf{r}_i e^{-\beta U} (\nabla_i U)^2 \\ = \int d\mathbf{S}_i \cdot (e^{-\beta U} \nabla_i U) + \beta \int d\mathbf{r}_i e^{-\beta U} (\nabla_i U)^2$$

对于宏观系统, 第一项的面积分相对于体积分可以略去. 由此得到

$$\int d\mathbf{r}_i e^{-\beta U} \nabla_i^2 U = \beta \int d\mathbf{r}_i e^{-\beta U} (\nabla_i U)^2 \quad (3.4.20)$$

代入(3.4.19), 最后得到

$$Z_C = \int d\Gamma e^{-\beta H} \left\{ 1 - \frac{\hbar^2 \beta^3}{24m} \sum_i (\nabla_i U)^2 \pm \sum_{i>j} w_{ij}^2 \right\} \quad (3.4.21)$$

上式中第二项的求和, 如果展开, 是

$$\sum_i (\nabla_i U)^2 = \sum_{i,j,k} \mathbf{f}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ik}$$

其中

$$\mathbf{f}_{ij} = -\nabla_i u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$$

为第 j 个粒子对第 i 个粒子的作用力. 进一步, 可把上式按照二体力和三体力分开

$$\sum_i (\nabla_i U)^2 = \sum_{i,j} \mathbf{f}_{ij}^2 + \sum_{i,j \neq k} \mathbf{f}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ik}$$

三体力只有当三个粒子比较接近时, 才有较大贡献. 对于气体, 可以略去.

如果令 $\hbar \rightarrow 0$, 或 $\beta \rightarrow 0$ (对应于 $T \rightarrow \infty$), 则量子效应可以略去. 注意到 $\lambda = \frac{\hbar}{\sqrt{2\pi m k T}}$, 在上述极限下, $\lambda \rightarrow 0$, $w_{ij} \rightarrow 0$, 配分函数成为

$$Z_C = \int d\Gamma e^{-\beta H} \quad (3.4.22)$$

这就是配分函数的经典极限, 注意到(3.4.4)中因量子全同性导致的 $N!$ 因子和对 \mathbf{k} 的积分化为对 \mathbf{p} 积分时的 h 保留了下来, 前者来自对于微观状态的正确计数. 所以, 经典极限保留了这两量子信息. 特别是第一点, 非常重要, 这是因为在经典力学中无法给出微观状态的计数.

(3.4.21)中的花括号中第二项是来自系统中粒子相互作用的量子修正, 第三项是来自全同粒子的统计性的量子修正, 其中 w_{ij} 由 (3.4.6) 给出.

3.5 具有内部自由度的气体

在第一章, 我们利用经典统计力学处理了没有结构的点状粒子构成的理想气体, 这只有对于较高温度下 (如室温) 单原子理想气体 (如惰性气体) 才是正确的. 实际上, 大部分气体由分子构成, 这些分子具有内部自由度, 有振动, 转动等运动. 这一节分别从经典统计力学的角度和量子角度考虑这些内部自由度的影响. 在很多情况下, 可以近似认为粒子的每一个自由度是互相独立的, 假定单个分子的哈密顿量为

$$H = h(\mathbf{r}, \mathbf{p}) + h_r(\phi_i, p_{\phi_i}) + h_v(q_i, p_i) \quad (3.5.1)$$

式中第一项为普通的平动项，第二项为转动哈密顿，一般是欧拉角 $\phi_i \equiv (\theta, \phi, \psi)$ 和对应动量的函数，第三项是振动哈密顿，用正则坐标 q_i 和对应的正则动量来表示。一般来说，振动和转动是互相耦合在一起的，由于振动，分子的转动惯量会改变。一般振动和转动的特征时间相差较大，可以忽略其耦合，以方便计算（研究振动和转动的耦合的影响是一个很好的课程研究问题。）。这样，单粒子配分函数是：

$$\begin{aligned} Z_{C_1}(T, V) &= \frac{1}{h^{6+f}} \int d^3r d^3p \int d^3\phi d^3p_\phi \int d^f q d^f p e^{-\beta(h+h_r+h_v)} \\ &= Z_{CT} Z_{Cr} Z_{Cv} \end{aligned} \quad (3.5.2)$$

其中：

$$\begin{aligned} Z_{CT} &= \frac{1}{h^3} \int d^3r d^3p e^{-\beta h(\mathbf{r}, \mathbf{p})} \\ Z_{Cr} &= \frac{1}{h^3} \int d^3\phi d^3p_\phi e^{-\beta h_r(\phi, p_\phi)} \\ Z_{Cv} &= \frac{1}{h^f} \int d^f q d^f p e^{-\beta h_v(q, p)} \end{aligned}$$

而 N 个分子气体的总配分函数为

$$Z_C = \frac{1}{N!} (Z_{CT} Z_{Cr} Z_{Cv})^N \quad (3.5.3)$$

在 $N \gg 1$ 时，自由能成为

$$\begin{aligned} F(T, V, N) &= -kT \ln Z_C \\ &= -NkT \left[1 + \ln \left(\frac{Z_{CT}}{N} \right) \right] - NkT \ln Z_{Cr} - NkT \ln Z_{Cv} \\ &= F_T + F_r + F_v \end{aligned} \quad (3.5.4)$$

由 $h(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ ，可以求得平动部分的配分函数为：

$$Z_{CT} = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} = \frac{V}{\lambda^3} \quad (3.5.5)$$

因此 F_T 与单原子理想气体是一样的。下面考虑双原子分子，其动能可以写为

$$\begin{aligned} E_K &= \frac{1}{2} m_1 \mathbf{v}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \mathbf{v}_2^2 \\ &= \frac{1}{2} (m_1 + m_2) \mathbf{v}_c^2 + \frac{1}{2} \mu \mathbf{v}^2 \end{aligned} \quad (3.5.6)$$

其中， $\mathbf{v}_c = \frac{m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2}{m_1 + m_2}$ 为质心的速度， $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ 是折合质量，而 $\mathbf{v} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$ 为相对速度。利用球坐标，可以得到， $v^2 = \dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}^2$ ，相对运动的动能成为 $\frac{1}{2} \mu \dot{r}^2 + \frac{1}{2} I \dot{\theta}^2 + \frac{1}{2} I \sin^2 \theta \dot{\phi}^2$ ，这里， $I = \mu r^2 \approx \mu r_0^2$ 为转动惯量， r_0 为分子的平均长度。这里的近似忽略了振动和转动之间的耦合，这在实际分子中是成立的，因为振动和转动的能

量标度相差较大, 从而时间标度相差很大. 对于转动而言, 很小的转动角对应于分子振动了很多次, 所以, 影响转动的是原子的平均距离. 对于振动而言, 每次振动, 感受到的是方位确定的原子. 如果振动与转动之间的特征时间相差不大, 就要考虑二类运动之间的耦合.

若二个原子之间的相互作用只与其距离 r 有关, 则系统的拉氏函数成为

$$L = E_K - V = \frac{1}{2}m\mathbf{v}_c^2 + \frac{1}{2}\mu\dot{r}^2 + \frac{1}{2}I\dot{\theta}^2 + \frac{1}{2}I\sin^2\theta\dot{\phi}^2 - u(r) \quad (3.5.7)$$

正则动量为

$$\begin{aligned} \mathbf{p} &= \frac{\partial L}{\partial \mathbf{v}_c} = m\mathbf{v}_c \\ p_r &= \frac{\partial L}{\partial \dot{r}} = \mu\dot{r} \\ p_\theta &= \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} = I\dot{\theta} \\ p_\phi &= \frac{\partial L}{\partial \dot{\phi}} = I\sin^2\theta\dot{\phi} \end{aligned} \quad (3.5.8)$$

由此得到系统的哈密顿量为

$$\begin{aligned} H &= \mathbf{p} \cdot \mathbf{v}_c + p_\theta\dot{\theta} + p_r\dot{r} + p_\phi\dot{\phi} - L \\ &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\phi^2}{2I\sin^2\theta} + u(r) \\ &= h_T + h_r + h_v \end{aligned} \quad (3.5.9)$$

其中:

$$\begin{aligned} h_T &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \\ h_r &= \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{p_\phi^2}{2I\sin^2\theta} \\ h_v &= \frac{p_\theta^2}{2I} + u(r) \end{aligned}$$

进一步, 如果振动的幅度比较小, 则 $u(r) \simeq u(r_0) + \frac{1}{2}K(r - r_0)^2$, 于是:

$$Z_{Cr} = \frac{1}{h^2} \int d\theta d\phi \int dp_\theta dp_\phi e^{-\beta h_r}$$

对 ϕ 的积分为 2π , 对 p_θ 和 p_ϕ 的积分是高斯积分, 结果是:

$$\begin{aligned} Z_{Cr} &= \frac{2\pi}{h^2} \int_0^\pi d\theta \sqrt{\frac{2I\pi}{\beta}} \sqrt{\frac{2I\pi}{\beta}} \sin\theta \\ &= \frac{4\pi}{h^2} \frac{2\pi I}{\beta} = 8\pi^2 \frac{I}{h^2\beta} \end{aligned} \quad (3.5.10)$$

$$F_r = -NkT \ln Z_{Cr} = -NkT \ln \frac{8\pi^2 I}{\beta h^2} \quad (3.5.11)$$

对于转动部分, 有

$$\begin{aligned} Z_{Cv} &= \frac{1}{h} \int dr dp_r e^{-\beta h_v} \\ &= e^{\beta u(r_0)} \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\mu}{\beta}} \sqrt{\frac{2}{\beta K}} \\ &= e^{\beta u(r_0)} \frac{2}{h\beta} \sqrt{\frac{\mu}{K}} \end{aligned}$$

$$F_v = -Nu(r_0) - NkT \ln \left(\frac{2}{h\beta} \sqrt{\frac{\mu}{K}} \right) \quad (3.5.12)$$

转动熵和内能为

$$S_r = -\frac{\partial F_r}{\partial T} = Nk \left(1 + \ln \frac{8\pi^2 I}{h^2 \beta} \right) \quad (3.5.13)$$

$$E_r = F_r + TS_r = NkT \quad (3.5.14)$$

振动熵和内能为

$$S_v = -\frac{\partial F_v}{\partial T} = Nk \left(1 + \ln \frac{2}{\beta h} \sqrt{\frac{\mu}{K}} \right) \quad (3.5.15)$$

$$E_v = F_v + TS_v = NkT \quad (3.5.16)$$

最后得到

$$E = E_T + E_r + E_v = \frac{7}{2} NkT \quad (3.5.17)$$

热容量为

$$C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{V,N} = \frac{7}{2} Nk \quad (3.5.18)$$

实验上发现, 双原子气体的热容量接近于 $\frac{5}{2} Nk$, 而不是 $\frac{7}{2} Nk$, 这一差别来源于量子效应.

在量子力学的描述中, 双原子分子的哈密顿量为

$$H = -\frac{\hbar^2 \nabla_1^2}{2m_1} - \frac{\hbar^2 \nabla_2^2}{2m_2} + U(r)$$

变换到质心坐标和相对坐标,

$$\mathbf{r}_c = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}, \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$$

哈密顿量成为

$$H = -\frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}_c}^2}{2(m_1 + m_2)} - \frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2\mu} + U(r)$$

这里 $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ 为折合质量. 第一项是质心的运动, 其本征函数和本征值分别为 $\frac{1}{L^{3/2}} e^{i\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{r}_c}$ 和 $\varepsilon_c = \frac{\hbar^2 k_c^2}{2(m_1 + m_2)}$. 把相对运动的动能变换到球坐标系

$$-\frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2\mu} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) + \frac{L^2}{2\mu r^2}$$

利用角动量平方的已知解, 得到相对运动的径向方程成为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) R + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} R + U(r)R = \varepsilon_v R$$

做代换, $u = rR$, 得到

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} u + U(r)u = \varepsilon_{rv} u \quad (3.5.19)$$

至此, 方程还没有做近似, (3.5.19)为相对运动的方程. 现在做近似, 把势能 $U(r)$ 在平衡距离 r_0 展开并仅保留到二次项 (一次项为零)

$$U(r) = U(r_0) + \frac{1}{2} K (r - r_0)^2$$

令 $K = \mu\omega^2$, $x = r - r_0$, 再把角动量项中的 μr^2 近似为 μr_0^2 , 适当移项后得到

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dx^2} + \frac{1}{2} \mu\omega^2 x^2 u = \varepsilon_v u \quad (3.5.20)$$

其中 $\varepsilon_v = \varepsilon_{rv} - \varepsilon_r - U(r_0)$, $\varepsilon_r = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r_0^2}$. (3.5.20)是标准的简谐振子方程, 其本征值为 $\varepsilon_v = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$. 这样, 相对运动方程的本征值成为

$$\varepsilon_{rv} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r_0^2} + U(r_0)$$

第一项为振动能级, 第二项是转动能级 $\varepsilon_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$, 其中 $I = \mu r_0^2$, 对应的简并度为 $2l+1$, $U(r_0)$ 为一常量, 可以取为 0.

由此求得转动的配分函数为

$$Z_{Cr} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left(-\frac{\beta\hbar^2}{2I} l(l+1)\right) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left(-\frac{T_r}{T} l(l+1)\right) \quad (3.5.21)$$

其中 $T_r = \frac{\hbar^2}{2Ik}$ 为转动的特征温度. 当 $T \gg T_r$ 时, 上式的求和可以用积分来代替^①

$$Z_{Cr} = \int dl (2l+1) \exp\left(-\frac{T_r}{T} l(l+1)\right) = \frac{T}{T_r}$$

① 为了得到下式, 注意到当 $T \gg T_r$ 时, $l(l+1)\frac{T_r}{T}$ 趋于连续变化, 记 $\eta = \sqrt{\frac{T_r}{T}}$ 则 $l(l+1)\frac{T_r}{T} = l\eta(l\eta + \eta)$, 令 $x = l\eta$ 近似为连续变量, 在 dx 内的包含的 l 的数目是 $\frac{dx}{\eta}$, 于是 $\sum_l \rightarrow \int \frac{dx}{\eta}$.

$$F_r = -NkT \ln \frac{T}{T_r}$$

与经典结果一致. 对于不太高的温度, 可以利用 Euler-Maclaurin 公式^①近似计算, 对于目前的问题, 这个公式可以写成

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) = \int_0^{\infty} f(x) dx + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \frac{1}{720} f'''(0) - \frac{1}{30240} f^{(v)}(0) + \dots$$

令

$$f(x) = (2x + 1) \exp \{-x(x + 1)T_r/T\},$$

计算得

$$\begin{aligned} f(0) &= 1 \\ f'(0) &= 2 - \frac{T_r}{T} \\ f'''(0) &= -12 \frac{T_r}{T} + 12 \left(\frac{T_r}{T}\right)^2 - \left(\frac{T_r}{T}\right)^3 \\ f^{(v)}(0) &= 120 \left(\frac{T_r}{T}\right)^2 - 180 \left(\frac{T_r}{T}\right)^3 + 30 \left(\frac{T_r}{T}\right)^4 - \left(\frac{T_r}{T}\right)^5 \\ &\dots\dots \end{aligned}$$

注意到 $f(x)$ 对 $\frac{T_r}{T}$ 展开时, $\frac{T_r}{T}$ 的 n 次方项的系数中 x 的最高次幂是 $2n + 1$, 由此可知, $f^{(2n+1)}(0)$ 中 $\frac{T_r}{T}$ 的最低次幂是 n . 为了得到 $\frac{T_r}{T}$ 的平方项修正, 需要计算到 $f^{(v)}(0)$. 代入 Euler-Maclaurin 公式, 可以求得至 $\frac{T_r}{T}$ 平方的结果是

$$Z_{Cr} = \frac{T}{T_r} + \frac{1}{3} + \frac{1}{15} \frac{T_r}{T} + \frac{4}{315} \left(\frac{T_r}{T}\right)^2 + \dots,$$

这个结果称为 Mulholland 公式. 对应的自由能是

$$\begin{aligned} F_r &= -NkT \ln Z_{Cr} = -NkT \left[\ln \frac{T}{T_r} + \ln \left(1 + \frac{1}{3} \frac{T_r}{T} + \frac{1}{15} \left(\frac{T_r}{T}\right)^2 + \frac{4}{315} \left(\frac{T_r}{T}\right)^3 + \dots \right) \right] \\ &= -NkT \ln \frac{T}{T_r} - \frac{1}{3} NkT_r - \frac{1}{90} NkT \left(\frac{T_r}{T}\right)^2 - \frac{8}{2835} NkT \left(\frac{T_r}{T}\right)^3 + \dots \end{aligned}$$

内能为

$$E_r = -T^2 \frac{\partial F_r}{\partial T} = NkT - \frac{1}{3} NkT_r - \frac{1}{45} \frac{NkT_r^2}{T} - \frac{8}{945} \frac{NkT_r^3}{T} + \dots$$

由此可求得对应的热容量为

$$C_{Vr} \frac{\partial E_r}{\partial T} = Nk \left[1 + \frac{1}{45} \left(\frac{T_r}{T}\right)^2 + \frac{16}{945} \left(\frac{T_r}{T}\right)^3 + \dots \right]$$

^① 王竹溪, 郭敦仁, 《特殊函数概论》, 第一章

振动能级为 $(n + \frac{1}{2}) \hbar\omega$, 由此求得振动配分函数为

$$Z_{Cv} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{T_v}{T}\left(n + \frac{1}{2}\right)\right) = \frac{e^{-\frac{1}{2}\frac{T_v}{T}}}{1 - e^{-\frac{T_v}{T}}} \quad (3.5.22)$$

$$F_v = \frac{1}{2}NkT_v + NkT \ln\left(1 - e^{-\frac{T_v}{T}}\right)$$

当 $T_v \ll T$ 时, 上式成为

$$F_v = \frac{1}{2}NkT_v + NkT \ln\left(\frac{T_v}{T}\right)$$

回到经典结果. 其中 $T_v = \frac{\hbar\omega}{k}$ 为振动的特征温度.

当 $T \ll T_r$ 时, 转动配分函数的求和中可以只保留前面两项

$$Z_{Cr} = 1 + 3e^{-2\frac{T_r}{T}}$$

其自由能为

$$F_r = -NkT \ln\left(1 + 3e^{-2\frac{T_r}{T}}\right) \approx -3NkT e^{-2\frac{T_r}{T}}$$

熵

$$\begin{aligned} S_r &= -\frac{\partial F}{\partial T} \\ &= 3Nk e^{-2\frac{T_r}{T}} + 3NkT \frac{2T_r}{T^2} e^{-2\frac{T_r}{T}} \\ &= 3Nk \frac{2T_r}{T} \left(1 + \frac{T}{2T_r}\right) e^{-2\frac{T_r}{T}} \end{aligned}$$

内能

$$E_r = F_r + TS_r = 6NkT_r e^{-2\frac{T_r}{T}}$$

而对应的热容量为

$$C_r \frac{\partial E_r}{\partial T} = 12Nk \left(\frac{T_r}{T}\right)^2 e^{-2\frac{T_r}{T}}$$

当温度趋于 0 时, 转动热容量以指数的方式趋于 0.

对于振动部分, 熵为

$$S_v = -\frac{\partial F}{\partial T} = -Nk \ln\left(1 - e^{-\frac{T_v}{T}}\right) + \frac{NkT_r}{T(e^{\frac{T_v}{T}} - 1)}$$

能量为

$$E_v = \frac{N\hbar\omega}{(e^{\frac{T_v}{T}} - 1)} + \frac{1}{2}N\hbar\omega$$

而热容量为

$$C_v = Nk \left(\frac{T_v}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{T_v}{T}}}{(e^{\frac{T_v}{T}} - 1)^2}$$

当 $T \ll T_v$ 时, 成为

$$C_v = Nk \left(\frac{T_v}{T} \right)^2 e^{-\frac{T_v}{T}}$$

当温度趋于 0 时, 振动热容量以指数的方式趋于 0.

一般 $T_r \ll T_v$, 例如 O_2 气的 $T_v = 2256 \text{ K}$, $T_r = 2.07 \text{ K}$, N_2 气的 $T_v = 3374 \text{ K}$, $T_r = 2.88 \text{ K}$, H_2 气的 $T_v = 4320 \text{ K}$, $T_r = 85.3 \text{ K}$ ^①. 当 $T \ll T_r$ 时, 转动和振动的自由度都没有激发, 只有平动对热容量有贡献, $C_V = \frac{3}{2}NkT$; 当 $T_r \ll T \ll T_v$ 时, 平动和转动的自由度对热容量有贡献, 而振动自由度没有激发, $C_V = \frac{5}{2}NkT$; 只有当 $T \gg T_v$ 时, 所有的自由度都充分激发, 热容量达到极限值 $C_V = \frac{7}{2}NkT$. (这里把原子当作基本粒子, 在更高的温度下, 原子的内部自由度也可以被激发, 分子可能被解离, 需要做更为细致地计算). 注意到 T_v 非常大, 所以在室温附近, 双原子气体的热容量一般是 $C_V = \frac{5}{2}NkT$.

H_2 气体热容量的特性

注意到 H_2 的 T_r 较大, 在室温下, 量子全同性的效应将会表现出来. 因氢分子的两个原子核 (质子) 是全同的, 具有自旋 $\frac{1}{2}$, 为费密子, 所以, 核的自旋波函数, 振动波函数与转动波函数的乘积应该是反对称的, 振动波函数对于 $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ 的变换不变, 是对称的, 所以只需要考虑核自旋的波函数与转动波函数的乘积. 当 l 为奇数时, 转动的波函数为反对称, 当 l 为偶数时, 转动波函数为对称. 这样, 对于三重态, 对 l 的求和应只取奇数的 l , 对于单重态, 则只取偶数的 l . 氢气包括三重态的氢气 (称为正氢) 和单重态的氢气 (称为仲氢), 所以, 对于氢气, 其转动的配分函数应为

$$Z_{Cr} = \sum_{l \text{ 偶数}} (2l+1) \exp\left(-\frac{T_r}{T} l(l+1)\right) + 3 \sum_{l \text{ 奇数}} (2l+1) \exp\left(-\frac{T_r}{T} l(l+1)\right) \quad (3.5.23)$$

正氢和仲氢的分子数之比为

$$\frac{N_{\text{正}}}{N_{\text{仲}}} = \frac{3 \sum_{l \text{ 奇数}} (2l+1) \exp\left(-\frac{T_r}{T} l(l+1)\right)}{\sum_{l \text{ 偶数}} (2l+1) \exp\left(-\frac{T_r}{T} l(l+1)\right)} \quad (3.5.24)$$

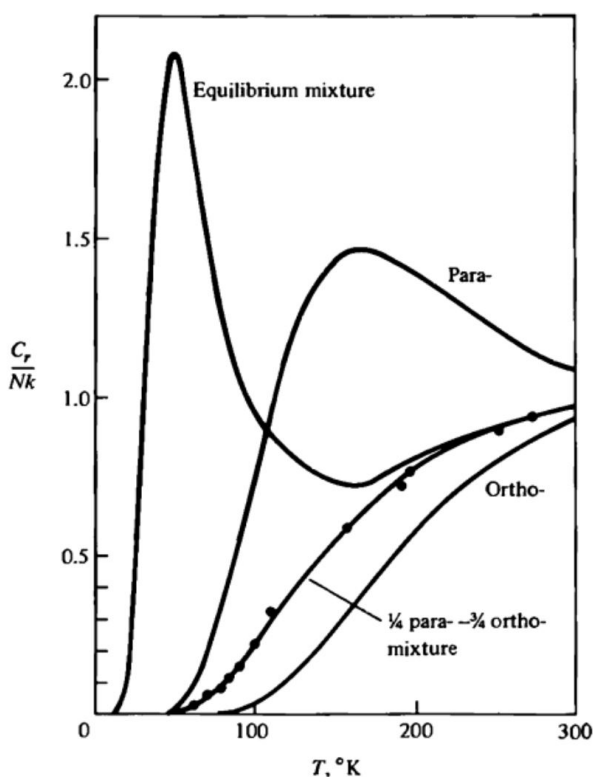
当 $T \rightarrow 0$, 只有 $l=0$ 的项保留, 其余均为 0, 此时, 全为仲氢, 当 $T \gg T_r$ 时, 对奇数和偶数的求和趋于相同, 此时正氢与仲氢的比例分别为 $\frac{3}{4}$ 和 $\frac{1}{4}$. 对于氢气的热容量的实验测量结果与利用(3.5.23)计算的结果差别非常大, 这在一段时间引起很大的疑惑. 后来, 注意到从仲氢与正氢之间转化的弛豫时间非常长. 对此, 我们略为多说一点, 尽管这里以理想气体的方式处理氢分子气体, 但氢分子之间的相互作用 (主要是碰撞) 对于氢分子气体能够处于平衡态是必须的, 如果没有相互作用, 则系统不可能达到平衡. 在氢分子中, 核被电子包围, 而两个电子则处于自旋单态, 从而与核自旋的相互作用非常微弱. 分子之间的碰撞对核自旋几乎没有影响, 这样, 仲氢核正氢之间达到平衡的弛豫时间就非常长 (例如, 大约为数月或年的量级). 实际测量是从室温开始, 不断降温进

^① 数据取自 D. A. McQuarrie, Statistical Mechanics, chapter 6, Harper & Row, New York, 1976.

行测量，降温过程的时间尺度远小于正氢与仲氢达到平衡的弛豫时间。这样，正氢和仲氢的比值在降温过程中实际不变，保持为室温时的比例，大致是 $\frac{3}{4}$ 和 $\frac{1}{4}$ ，而不是所测量温度下的平衡比例^①。也就是说，氢气在测量过程中并不处于平衡态，正氢和仲氢之间没有达到平衡。另一方面，正氢和仲氢各自是达到了热平衡。基于这样的考虑，测量的结果实际上是

$$C_V = \frac{3}{4}C_V(\text{正}) + \frac{1}{4}C_V(\text{仲}) \quad (3.5.25)$$

其中 $C_V(\text{仲})$ 和 $C_V(\text{正})$ 分别由(3.5.23)的第一个求和项和第二个求和项计算所得，这个结果与实验符合非常好。见下图 (From K. F. Bonhoeffer and P. Harteck, Z. Physikal. Chem., 4B, p. 113, 1929.)



通过加入催化剂，可以大大降低正仲氢之间转化的弛豫时间，从而也可能测到与平衡态的计算一致的结果。

这个例题给出了一类典型问题的处理原则，提示我们在利用平衡态统计物理的基本原则去处理具体问题时，要仔细考察问题的条件。如果所研究的系统具有相差很大的二个或多个弛豫时间，则在不同的时间尺度下，总可以把时间尺度远大于测量时间的那些自由度冻结起来，这样才能得到与实验一致的结果。另一方面，一些基于理想的完全平衡而得到一般性结论，则很可能与实际测量不符。平衡态统计物理处理的，很多是部分

^① Dennison 首先指出了这一点，见 D. M. Dennison, Proc. Roy. Soc. A115, 483, 1927，其后，Bonhoeffer 和 Harteck 从实验上证实了这个看法，见 K. F. Bonhoeffer and P. Harteck, Z. Physikal. Chem., 4B, p. 113, 1929.

平衡的问题，这一点要比较明确。如果限于完全理想平衡的情况，则理论的应用范围就大大缩小了。研究者在实际工作中，大致自觉和不自觉是这样做的，但明确指出这一点，似乎更好一些。

其他单质双原子分子也应有相同的对称性考虑，但除了氢气外，其他气体的 T_r 都非常小，在室温下，这种对称性的效应不会表现出来。

3.6 固体的热容量

固体中的原子形成晶格，每个原子只能在晶格位置做小振动。设第 i 个原子的位置为 \mathbf{r}_i ，其平衡位置为 \mathbf{R}_i ，则 $\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i$ 是一个小量，把晶体的势能在平衡位置展开，得到

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j} \right)_0 (\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i)(\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_j)$$

其中下标 0 表示把原子的位置用平衡位置代入。因为平衡位置是势能的极小，故没有一次项。令

$$a_{ij} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j} \right)_0$$

为一 $3N \times 3N$ 的正定矩阵。略去常数项 U_0 ，系统的拉氏量可以写成

$$L = \sum_i \frac{1}{2} m \dot{\mathbf{r}}_i^2 - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j a_{ij} (\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i)(\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_j)$$

对上式对角化，即做变换

$$\mathbf{r}_{i\alpha} - \mathbf{R}_{i\alpha} = \sum_{j=1}^{3N} U_{i\alpha,j} q_j$$

使得 a_{ij} 对角化 (a 是一个正定对称矩阵，总可以对角化且其本征值均大于 0)，记本征值为 $m\omega_i^2$ ， $i = 1, 2, 3, \dots, 3N$ ，则拉氏函数成为

$$L = \frac{1}{2} m \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} m\omega_i^2 q_i^2 \quad (3.6.26)$$

这里 q_i 是原子坐标的线性组合，称为简正坐标。与 q_i 对应的广义动量是

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = m\dot{q}_i \quad (3.6.27)$$

哈密顿量为

$$H = \sum_i p_i \dot{q}_i - L = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega_i^2 q_i^2 \right) \quad (3.6.28)$$

这是 $3N$ 个独立谐振子问题。按照能量均分定理，每个谐振子的内能是 kT ，对热容量的贡献为 k ，于是 $3N$ 个谐振子对热容量的贡献为 $3Nk$ 。实验发现，晶体的热容量远小于

$3Nk$, 且随温度降低而变小. 这一实验上的结果与统计物理结果的严重偏离, 历史上曾导致人们怀疑统计物理是否正确. 在普朗克的量子概念提出来之后, 爱因斯坦利用量子概念处理了这个问题.

按照量子力学, 第 i 个谐振子的本征值为

$$\varepsilon_i = \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i, \quad n_i = 0, 1, 2, 3, \dots$$

这一表达式也可以这样理解, 若第 i 个谐振子处于基态 $n_i = 0$, 其能量为 $\frac{1}{2}\hbar\omega_i$, 这个能量称为零点能. 当谐振子处于 n_i 激发态时, 其能量比基态高 n_i 个 $\hbar\omega_i$, 可以把这个状态形象的理解为有 n_i 个能量为 $\hbar\omega_i$ 的粒子. 这种粒子被称为声子. 整个系统的一个状态可以用一组数的集合 $\{n_1, n_2, \dots, n_{3N}\}$ 来表示, 这种表示同样可以理解为一组声子的集合. 在量子力学表述下, $3N$ 个谐振子的哈密顿可以写成

$$H = \sum_i n_i \hbar \omega_i + \frac{1}{2} \hbar \sum_i \omega_i \quad (3.6.29)$$

系统的配分函数是

$$Z_C = \sum_{All\ States} e^{-\beta H} = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_{3N}} e^{-\beta \sum_i n_i \hbar \omega_i} e^{-\frac{1}{2} \beta \hbar \sum_i \omega_i}$$

完成上述求和, 得到

$$Z_C = \prod_i \left[(1 - e^{-\beta \hbar \omega_i})^{-1} e^{-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_i} \right] \quad (3.6.30)$$

自由能

$$F = kT \sum_i \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}) + \frac{1}{2} \sum_i \hbar \omega_i \quad (3.6.31)$$

内能

$$E = -\frac{\partial \ln Z_C}{\partial \beta} = \sum_i \frac{\hbar \omega_i e^{-\beta \hbar \omega_i}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}} + \frac{1}{2} \sum_i \hbar \omega_i = \sum_i \frac{\hbar \omega_i}{e^{\beta \hbar \omega_i} - 1} + \frac{1}{2} \sum_i \hbar \omega_i \quad (3.6.32)$$

式中第二项是零点能, 与温度无关, 对热容量没有贡献. 为了进一步的计算, 需要知道各个 ω_i , 在固体中, ω_i 几乎连续分布, 设其态密度为 $D(\omega)$, 则能量可以写成

$$E = \int d\omega D(\omega) \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} + \frac{1}{2} \int d\omega D(\omega) \hbar \omega \quad (3.6.33)$$

爱因斯坦选 $D(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_0)$, 即所有振子都有相同的频率. 由此得到

$$E = 3N \frac{\hbar \omega_0}{e^{\beta \hbar \omega_0} - 1} + \frac{3N}{2} \hbar \omega_0$$

热容量

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = 3Nk \frac{\beta^2 \hbar^2 \omega_0^2 e^{\beta \hbar \omega_0}}{(e^{\beta \hbar \omega_0} - 1)^2}$$

当 $T \rightarrow \infty, \beta \rightarrow 0, e^{\beta\hbar\omega_0} - 1 \rightarrow \beta\hbar\omega_0$, 热容量

$$C \rightarrow 3Nk$$

当 $T \rightarrow 0, \beta \rightarrow \infty, e^{\beta\hbar\omega_0} - 1 \rightarrow e^{\beta\hbar\omega_0}$, 热容量

$$C \rightarrow 3Nk\beta^2\hbar^2\omega_0^2e^{-\beta\hbar\omega_0}$$

即热容量随温度按照指数方式趋于零. 爱因斯坦的这个结果是非常了不起的, 它定性解释了固体的热容量随温度的变化. 德拜给出了一个更好的态密度

$$D(\omega) = \begin{cases} a\omega^2 & \omega < \omega_D \\ 0 & \omega > \omega_D \end{cases} \quad (3.6.34)$$

式中 ω_D 称为德拜频率. 这个结果是基于固体的连续模型得到的. 德拜频率由系统总的自由度为 $3N$ 决定, 即

$$\int_0^{\omega_D} a\omega^2 d\omega = \frac{1}{3}a\omega_D^3 = 3N$$

我们通常把德拜频率作为标志固体的参数, 由此得到

$$a = \frac{9N}{\omega_D^3}$$

把德拜态密度代入内能的表达式,

$$E = \int_0^{\omega_D} d\omega a\omega^2 \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \frac{1}{2} \int_0^{\omega_D} d\omega a\omega^3 \hbar\omega \quad (3.6.35)$$

令 $x = \beta\hbar\omega$, 上式成为

$$E = a \frac{(kT)^4}{\hbar^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} + \frac{1}{8} a\omega_D^4$$

在低温下, $\beta \rightarrow \infty$, 积分的上限可以推到无限大, 得到内能 $E \propto T^4$, 从而热容量 $C \propto T^3$, 这一结果与实验相符.

在一般情况下, 式(3.6.35)对温度求导, 并代入 a , 得到

$$C_V = \frac{9N\hbar^2\beta^2k}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^4 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \quad (3.6.36)$$

当 $T \rightarrow \infty, \beta \rightarrow 0$, (3.6.36) 成为

$$C_V = \frac{9Nk}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = 3Nk$$

对于一般的温度, 则需要做数值计算, 为此, 令 $x = \beta\hbar\omega$, (3.6.36) 成为

$$C_V = \frac{9Nk}{(\hbar\beta\omega_D)^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (3.6.37)$$

代替 ω_D , 固体物理中通常引入参数 T_D , 定义为 $T_D = \frac{\hbar\omega_D}{k}$, 称为德拜温度, 这样, 用德拜温度, (3.6.37)变为

$$C_V = 9Nk \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} = 3Nk f_D \left(\frac{T_D}{T}\right) \quad (3.6.38)$$

其中, 函数 $f_D(x)$ 为德拜函数, 定义为

$$f_D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^4 e^y}{(e^y - 1)^2} \quad (3.6.39)$$

这里的积分需要数值计算. 对于一般的温度 T , 利用 $f_D(x)$, 就可以做出热容量随温度变化的图. 图3.6.1是若干材料的定容摩尔热容量的实验结果, 图中用 θ 表示德拜温度.

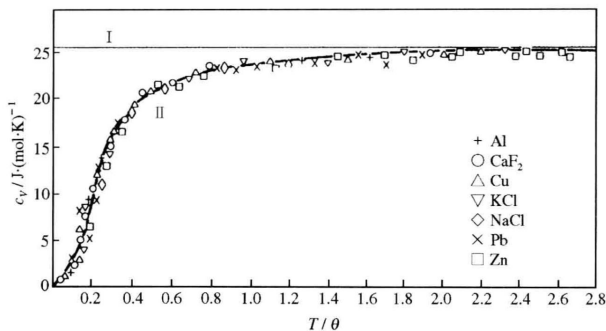


图 3.6.1: 一些材料定容比热 c_V 随温度的变化, 水平线 I 是杜隆-珀蒂值, 曲线 II 是德拜理论给出的结果

下表给出了一些元素从热容量的测量得到的德拜温度. 表中的两个数值对应两种定 T_D 的方法, 一是从 $T \approx T_D/2$ 处定出, 结果记为 T_D , 而是从低温下 T^3 定律定出, 记为 T_{D0} , 两种方法得到的 T_D 基本上相同.

表 5.1 一些元素的德拜温度 (单位: K)

元素	T_D	T_{D0}	元素	T_D	T_{D0}
Li	337	370	Ge	370	370
Na	150	158	Pb	85	108
K	100	91	Bi	120	118
Cu	310	348	Zn	250	310
Ag	220	225	Hg	100	72
Au	180	164	Cr	430	585
Mg	330	342	Mn	420	450
Ca	230	229	Fe	460	464
Al	385	426	Co	440	443
C(金刚石)	2050	2200	Ni	440	440
Si	630	640	Pt	225	221

3.7 费米分布和玻色分布

第2.8节在正则分布的基础上讨论了经典近独立粒子气体. 这里考虑量子力学效应. 实际上, 在经典统计中已经引入了量子效应的最低级的修正, 解释了吉布斯因子 $N!$ 的由来.

对于一个量子多体系统, 如果系统由 N 个粒子组成, 能级为 $E_n(N)$, 则正则配分函数成为

$$Z_C = \text{Tr} e^{-\beta H} = \sum_n e^{-\beta E_n(N)} \quad (3.7.1)$$

如果给定的是温度和化学势, 则得到巨正则配分函数

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_n e^{-\beta(E_n(N) - \mu N)} \quad (3.7.2)$$

热力学函数与配分函数的联系在经典情形和量子情形是一样的.

由 (3.7.1) 和 (3.7.2) 可知, 为了求得系统的热力学函数, 首先要求得多体系统的能级 $E_n(N)$, 这其实是一个极端困难的量子力学问题, 很难 (如果不是不可能的话) 做到. 因此, 对于量子多体问题, 发展了很多有效的其它理论方法, 这些方法都尽可能回避直接计算多体量子系统的能级. 而是直接求解感兴趣的物理量. 其中最有效的方法之一是格林函数方法, 它借用量子场论的一些理论技术, 可以得到非常重要的一系列结果.

在这个初等课程中, 将不研究这些复杂问题, 而只是考虑一种最简单的量子多体问题: 无相互作用粒子系统的问题. 在量子情形下, 即使对于没有相互作用的粒子, 也存在量子关联, 因此, 一个系统的各个粒子之间并不是真正独立的. 对于无相互作用系统, 可

以引进单粒子能级 ε_i , 而系统的能量则可以用单粒子能级表示出来. 在单粒子能量表象下, 系统的哈密顿为

$$H = \sum_i \varepsilon_i a_i^\dagger a_i$$

这里 i 是单粒子状态指标, 能级通常有简并, 即有些不同 i 的能量 ε_i 可以相同. 一般, 粒子具有自旋, 如果没有磁场, 则能级与自旋无关, 自旋兼并度只需在合适的地方加入即可. 在能量表象下, N 个粒子的能级为

$$E_n(N) = \sum_i n_i \varepsilon_i \quad (3.7.3)$$

这里 n_i 为第 i 个单粒子状态的占据数. 对于费米子, n_i 只能取 0 和 1 两个值, 而对于玻色子, 则每个状态可以容纳无穷多个粒子. 如果平均每个状态的占据数 $\langle n_i \rangle \ll 1$, 则量子限制将不起作用, 这就回到经典的玻尔兹曼统计. 对于大多数分子气体, $\langle n_i \rangle \ll 1$ 是成立的. 所以玻尔兹曼分布可用. 实际的量子统计系统主要有低温下的液氮, 以及一些处于极低温度下极低密度的磁约束原子气体. 金属中的电子气体是典型的量子气体, 天体物理中的中子星也必须要采用量子统计来处理.

由 (3.7.3) 式和 (3.7.1) 式, N 粒子系统的配分函数为

$$Z_C = \text{Tr} \left(e^{-\beta \sum_i \varepsilon_i a_i^\dagger a_i} \right) = \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta \sum_i \varepsilon_i n_i} \quad (3.7.4)$$

这里的求和是对满足 $N = \sum_i n_i$ 以及费米或玻色统计要求的所有可能的集合 $\{n_i\}$ 求和, 对于费米系统, $n_i = 0$ 或 1; 对于玻色系统, $n_i = 0, 1, 2, \dots, \infty$. 显然, 在如此约束下, 求和是很难做的. 为此, 考虑巨正则系统,

$$\begin{aligned} Z_G &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta \sum_i n_i \varepsilon_i + \beta \mu \sum_i n_i} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta \sum_i n_i (\varepsilon_i - \mu)} \end{aligned} \quad (3.7.5)$$

式中的撇号表示求和受 $\sum_{i=1}^{\infty} n_i = N$ 的限制. 由于 N 的求和可以到无穷, 所以可以取消求和的限制而得到.

$$Z_G = \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta \sum_i n_i (\varepsilon_i - \mu)} \quad (3.7.6)$$

对于费米子, $n_i = 0, 1$, 于是有

$$\begin{aligned} Z_G^F &= \sum_{n_1=0}^1 \sum_{n_2=0}^1 \cdots \sum_{n_i=0}^1 \cdots \prod_i e^{-\beta (\varepsilon_i - \mu) n_i} \\ &= \prod_i (1 + e^{-\beta (\varepsilon_i - \mu)}) \end{aligned} \quad (3.7.7)$$

对于玻色子, $n_i = 0, 1, 2, \dots, \infty$, 于是

$$\begin{aligned} Z_G^B &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_i=0}^{\infty} \cdots \prod_i e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)n_i} \\ &= \prod_i (1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)})^{-1} \end{aligned} \quad (3.7.8)$$

巨势为

$$\begin{aligned} \Omega_G^F(T, V, \mu) &= -kT \ln Z_G^F \\ &= -kT \sum_i \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}) \end{aligned} \quad (3.7.9)$$

$$\Omega_G^B(T, V, \mu) = kT \sum_i \ln(1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}) \quad (3.7.10)$$

注意到 $\Omega_G = -PV$, 令 $z = e^{\beta\mu}$, 得到, 对于玻色子

$$\frac{PV}{kT} = - \sum_i \ln(1 - ze^{-\beta\varepsilon_i}) \quad (3.7.11)$$

对于费米子

$$\frac{PV}{kT} = \sum_i \ln(1 + ze^{-\beta\varepsilon_i}) \quad (3.7.12)$$

注意到对于玻尔兹曼分布, 有

$$\frac{PV}{kT} = \langle N \rangle \quad (3.7.13)$$

其中 $\langle N \rangle$ 为平均粒子数,

由热力学关系得到. 对于玻色子

$$\begin{aligned} S^B(T, V, \mu) &= - \left(\frac{\partial \Omega_G^B}{\partial T} \right)_{V, \mu} \\ &= -k \sum_i \ln(1 - ze^{-\beta\varepsilon_i}) + k \sum_i \frac{\beta(\varepsilon_i - \mu)ze^{-\beta\varepsilon_i}}{1 - ze^{-\beta\varepsilon_i}} \\ &= -k \sum_i \ln(1 - ze^{-\beta\varepsilon_i}) + k \sum_i \frac{\beta(\varepsilon_i - \mu)}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon_i} - 1} \end{aligned} \quad (3.7.14)$$

对于费米子

$$\begin{aligned} S^F(T, V, \mu) &= - \left(\frac{\partial \Omega_G^F}{\partial T} \right)_{V, \mu} \\ &= k \sum_i \ln(1 + ze^{-\beta\varepsilon_i}) + k \sum_i \frac{\beta(\varepsilon_i - \mu)ze^{-\beta\varepsilon_i}}{1 + ze^{-\beta\varepsilon_i}} \\ &= k \sum_i \ln(1 + ze^{-\beta\varepsilon_i}) + k \sum_i \frac{\beta(\varepsilon_i - \mu)}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon_i} + 1} \end{aligned} \quad (3.7.15)$$

玻色子的内能

$$\langle E \rangle^{\text{B}}(T, V, \mu) = - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_G \right)_z = \sum_i \frac{\varepsilon_i}{z^{-1} e^{\beta \varepsilon_i} - 1} \quad (3.7.16)$$

费米子的内能

$$\langle E \rangle^{\text{F}}(T, V, \mu) = - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_G \right)_z = \sum_i \frac{\varepsilon_i}{z^{-1} e^{\beta \varepsilon_i} + 1} \quad (3.7.17)$$

平均粒子数

$$\langle N \rangle(T, V, \mu) = kT \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_G \right)_T = \sum_i \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \varepsilon_i} \pm 1} \equiv \sum_i \langle n_i \rangle \quad (3.7.18)$$

其中“+”代表费米子，“-”表示玻色子， $\langle n_i \rangle$ 可以理解为第 i 个状态的平均占据数。

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \varepsilon_i} \pm 1} \quad (3.7.19)$$

利用 (3.7.19) 式，可以立刻得到

$$\langle E \rangle = \sum_i \varepsilon_i \langle n_i \rangle \quad (3.7.20)$$

玻色子和费米子的熵可以用平均占据数表示为

$$S^{\text{B}} = k \sum_i (1 + \langle n_i \rangle) \ln(1 + \langle n_i \rangle) - k \sum_i \langle n_i \rangle \ln \langle n_i \rangle \quad (3.7.21)$$

$$S^{\text{F}} = -k \sum_i (1 - \langle n_i \rangle) \ln(1 - \langle n_i \rangle) - k \sum_i \langle n_i \rangle \ln \langle n_i \rangle \quad (3.7.22)$$

当温度很高时，每个状态的平均占据数应该很小，这对应于 $z^{-1} e^{\beta \varepsilon_i} \gg 1$ ，或 $\beta(\varepsilon_i - \mu) \gg 1$ ，这就要求 $\varepsilon_i - \mu \gg \frac{1}{\beta} = kT$ ，或 $\mu \ll \varepsilon_i - kT$ ，如果最低单粒子状态为 $\varepsilon_0 = 0$ ，则此时的化学势一定是负的。在这样的条件下，单粒子占据数的表示式中的 ± 1 可以略去，从而得到

$$\langle n_i \rangle = z e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (3.7.23)$$

即玻尔兹曼分布。

对于单原子分子，只需要考虑平动。在这种情形下，分子的能级是连续的，可以用其波矢量来标记， $\varepsilon_i = \varepsilon(k)$ ，于是，巨势函数成为（在此后的表达式中，上面的符号代表费米子，下面的符号代表玻色子）

$$\begin{aligned} \Omega_G^{\text{FB}} &= \mp kT \sum_i \ln(1 \pm z e^{-\beta \varepsilon_i}) \\ &= \mp kT \sum_{\mathbf{k}} \ln(1 \pm z e^{-\beta \varepsilon(\mathbf{k})}) \\ &= \mp kT 4\pi \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty k^2 dk \ln(1 \pm z e^{-\beta \varepsilon(k)}) \end{aligned} \quad (3.7.24)$$

同样, 系统的内能可以写成

$$\langle E \rangle^{\text{FB}} = 4\pi \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty k^2 dk \frac{\varepsilon(k)}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon(k)} \pm 1} \quad (3.7.25)$$

现在考虑两个极限情形. 在非相对论情形下, 粒子的能级可以写为

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (3.7.26)$$

由此得到 $k = \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}}$, $dk = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}}d\varepsilon$, 代入公式 (12.3.16) 得到,

$$\Omega_G^{\text{FB}} = \mp kT \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \ln(1 \pm ze^{-\beta\varepsilon})$$

分部积分一次得

$$\begin{aligned} \Omega_G^{\text{FB}} &= \mp kT \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{2}{3} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon \frac{\beta a z e^{-\beta\varepsilon}}{1 \pm ze^{-\beta\varepsilon}} \\ &= -\frac{2}{3} \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^{3/2}}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon} \pm 1} \end{aligned}$$

另一方面, 内能成为

$$\langle E \rangle^{\text{FB}} = \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^{3/2}}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon} \pm 1}$$

由此得到,

$$\Omega_G = -\frac{2}{3} \langle E \rangle$$

或, 利用 $\Omega_G = -PV$, 得到

$$PV = \frac{2}{3} \langle E \rangle \quad (3.7.27)$$

对于极端相对论粒子, $\varepsilon(k) = \hbar ck$, 重复上面得推导, 得到

$$PV = \frac{1}{3} \langle E \rangle \quad (3.7.28)$$

在前面的推导中, 我们以每一个微观状态求和. 另一种做法是按照能级求和, 这也是更为自然和合适的做法. 这里, 给出以能级求和的推导. 下面用指标 i 标记第 i 个能级, 单粒子能量为 ε_i , 对应的简并度为 g_i . 在第一章, 已经求出了第 i 个能级上有 n_i 个粒子时的微观状态数, 对于费米子和玻色子, 对应的状态数分别是

$$\Omega_i = \begin{cases} \frac{g_i}{n_i!(g_i - n_i)!} & \text{费米子} \\ \frac{(g_i + n_i - 1)!}{(g_i - 1)!n_i!} & \text{玻色子} \end{cases}$$

这样, 对于费米子

$$Z_G^F = \sum_{\{n_i\}} \prod_i \Omega_i e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}$$

其中, n_i 的求和从 0 到 g_i , 代入费米子的状态数 Ω_i , 并利用二项式定理

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

得到

$$Z_G^F = \prod_i \sum_{n_i=0}^{g_i} \frac{g_i!}{n_i!(g_i-n_i)!} e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)} = \prod_i (1 + e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)})^{g_i}$$

对应的巨配分函数是

$$\Omega_G^F = -kT \sum_i g_i \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)})$$

这里的求和是对能级进行.

对于玻色子, 对 n_i 的求和从 0 到 ∞ , 代入玻色子的状态数 Ω_i , 并利用负二项式定理

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

得到

$$Z_G^B = \prod_i \sum_{n_i=0}^{\infty} \frac{(g_i+n_i-1)!}{n_i!(g_i-1)!} e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)} = \prod_i (1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)})^{-g_i}$$

对应的巨配分函数是

$$\Omega_G^B = kT \sum_i g_i \ln(1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)})$$

这里的求和是对能级进行. 这些结果, 与对状态求和的结果完全一致.

现在考虑内能,

$$\langle E \rangle^{\text{FB}} = \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} d\varepsilon \frac{\varepsilon^{3/2}}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon} \pm 1} \quad (3.7.29)$$

在 $\beta(\varepsilon_i - \mu) \gg 1$ 成立的条件下,

$$\begin{aligned} \langle E \rangle^{\text{FB}} &= \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} z \int_0^{\infty} d\varepsilon \varepsilon^{3/2} e^{-\beta\varepsilon} \\ &= \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{3z\sqrt{\pi}}{4\beta^{5/2}} = \frac{3}{2} \frac{V}{\lambda^3} z kT \end{aligned} \quad (3.7.30)$$

而平均粒子数

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} z \int_0^{\infty} d\varepsilon \varepsilon^{1/2} e^{-\beta\varepsilon} \\ &= \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{z\sqrt{\pi}}{2\beta^{3/2}} = \frac{V}{\lambda^3} z \end{aligned} \quad (3.7.31)$$

比较(3.7.30)和(3.7.31), 得到

$$E = \frac{3}{2} \langle N \rangle kT \quad (3.7.32)$$

这即为经典结果.

现在, 考虑下一阶修正, 考虑波色子

$$\begin{aligned} \langle E \rangle^B &= \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} z \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon^{3/2} e^{-\beta\varepsilon} (1 + ze^{-\beta\varepsilon}) \\ &= \frac{3}{2} \frac{V}{\lambda^3} z kT \left(1 + \frac{\sqrt{2}z}{8} \right) \end{aligned} \quad (3.7.33)$$

$$\begin{aligned} \langle N \rangle^B &= \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} z \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon^{1/2} e^{-\beta\varepsilon} (1 + ze^{-\beta\varepsilon}) \\ &= \frac{V}{\lambda^3} z kT \left(1 + \frac{\sqrt{2}z}{4} \right) \end{aligned} \quad (3.7.34)$$

由上式解得

$$z = \frac{\langle N \rangle \lambda^3}{V} \left(1 - \frac{\sqrt{2} \langle N \rangle \lambda^3}{4V} \right)$$

$$\langle E \rangle^B = \frac{3}{2} \frac{V}{\lambda^3} kT z \left(1 + \frac{\sqrt{2}z}{8} \right) = \frac{3}{2} \langle N \rangle kT \left(1 - \frac{\sqrt{2} \langle N \rangle \lambda^3}{8V} \right)$$

由此得到物态方程为

$$PV = \frac{2}{3} \langle E \rangle = \langle N \rangle kT \left(1 - \frac{\sqrt{2} \langle N \rangle \lambda^3}{8V} \right) \quad (3.7.35)$$

对于费米系统, 同样的计算得到

$$PV = \frac{2}{3} \langle E \rangle = \langle N \rangle kT \left(1 + \frac{\sqrt{2} \langle N \rangle \lambda^3}{8V} \right) \quad (3.7.36)$$

(3.7.35)和(3.7.36) 与前面得到的结果(3.4.10)相同, 但这里的计算过程较为简洁清楚.

3.8 理想玻色气体

这一节讨论理想玻色气体的性质. 理想玻色气体的广势函数为

$$\Omega_G = -kT \ln Z_G = kT \sum_i \ln(1 - ze^{-\beta\varepsilon_i}) \quad (3.8.1)$$

其中 ε_i 为单粒子能级, $z = e^{\beta\mu}$ 称为逸度. 总粒子数为

$$\langle N \rangle = \sum_i \langle n_i \rangle = \sum_i \frac{1}{z^{-1} e^{\beta\varepsilon_i} - 1} \quad (3.8.2)$$

为了保证 $\langle n_i \rangle$ 大于零, 要求 $z^{-1}e^{\beta\varepsilon_i} > 1$, 即 $\varepsilon_i - \mu \geq 0$, 如果最低能级 ε_0 为 0, 则这个条件意味着 $\mu \leq 0$, 也就是说玻色子的化学势总是负的. 从而 $0 \leq z \leq 1$.

对于单原子理想气体, 处于体积 $V = L^3$ 的容器中, 则能级为

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (3.8.3)$$

其中 $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$, 当 L 为宏观尺寸时, 能级间距是很密的, 因此, 对能级的求和可以写为积分,

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}} &\rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k = \frac{2\pi V}{(2\pi)^3 \hbar^3} (2m)^{3/2} \int \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \\ &= \frac{V}{4\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \end{aligned} \quad (3.8.4)$$

令:

$$D(\varepsilon) = \frac{V(2m)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^3} \varepsilon^{1/2} \quad (3.8.5)$$

为单粒子态密度, 则 $\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \int D(\varepsilon) d\varepsilon$. 这样一种做法在 $\varepsilon \rightarrow 0$ 时并不是很好的近似, 例如, 对于 $\varepsilon = 0$ 的能级. 对应的 $D(0) = 0$, 所以, 当用积分取代求和时, 这个能级的贡献完全忽略了. 一般情况下, 这不会有什么问题, 因为考虑的是很多密集的能级, 单个能级的贡献其实是很小的, 应该是 $\frac{1}{N}$ 的量级. 但是, 如果出现这种状况, 当这个能级的粒子占据数为宏观量, 也就是说, 当占据数为 N 的某一分数时, 这个能级将有非常重要的作用, 下面立刻会看到, $\varepsilon = 0$ 的能级在理想玻色气体中将起到非常重要的作用.

考虑到这一点, 把 $\varepsilon = 0$ 的贡献不要去掉^①, 这样, 就有

$$\Omega_G(T, V, Z) = \frac{V}{4\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} kT \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \ln(1 - ze^{-\beta\varepsilon}) + kT \ln(1 - z)$$

对上式分部积分一次

$$\begin{aligned} \Omega_G(T, V, Z) &= -\frac{V}{4\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} \frac{2}{3} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^{3/2}}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon} - 1} + kT \ln(1 - z) \\ &= -\frac{V}{4\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} \cdot \frac{2}{3} \beta^{-5/2} \int_0^\infty dx \frac{x^{3/2}}{z^{-1}e^x - 1} + kT \ln(1 - z) \\ &= -\frac{V}{\lambda^3} \frac{4}{3\sqrt{\pi}} kT \int_0^\infty dx \frac{x^{3/2}}{z^{-1}e^x - 1} + kT \ln(1 - z) \end{aligned} \quad (3.8.6)$$

其中 $\lambda = \frac{h}{(2\pi mkT)^{1/2}}$ 为热波长.

同样:

$$\langle N \rangle(T, V, Z) = \frac{V}{\lambda^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{x^{1/2}}{z^{-1}e^x - 1} + \frac{z}{1 - z} \quad (3.8.7)$$

^① 在 Pathria, Statistical Mechanics, 4th Edition, Appendix F 中, 给出了严格的处理, 所得结果与这里的做法得到的结果相同.

定义:

$$g_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty \frac{x^{n-1} dx}{z^{-1}e^x - 1} \quad (3.8.8)$$

其中 $\Gamma(n)$ 为伽马函数, 则

$$\Omega_G(T, V, Z) = -\frac{V}{\lambda^3} kT g_{5/2}(z) + kT \ln(1-z) \quad (3.8.9)$$

$$\langle N \rangle(T, V, Z) = \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(z) + N_0(z) \quad (3.8.10)$$

$N_0(z) = \frac{z}{1-z}$ 是基态的占据数. 对于给定的粒子数, 需要由 (3.8.10) 式确定 z 并代入 (3.8.9), 这样就可以得到物态方程. 但由于 (3.8.10) 包括积分 $g_{3/2}(z)$, 所以 (3.8.10) 的解无法用简单函数表示出来. 先看一下 $g_n(z)$ 的性质, 对于 $0 \leq z \leq 1$,

$$\begin{aligned} \frac{1}{z^{-1}e^x - 1} &= ze^{-x} \frac{1}{1 - ze^{-x}} \\ &= ze^{-x} \sum_{m=0}^{\infty} z^m e^{-mx} \\ &= \sum_{m=1}^{\infty} z^m e^{-mx} \end{aligned}$$

于是,

$$\begin{aligned} g_n(z) &= \sum_{m=1}^{\infty} \frac{z^m}{\Gamma(n)} \int_0^\infty x^{n-1} e^{-mx} dx \\ &= \sum_{m=1}^{\infty} z^m \cdot \frac{1}{m^n} \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty y^{n-1} e^{-y} dy \\ &= \sum_{m=1}^{\infty} \frac{z^m}{m^n} \end{aligned} \quad (3.8.11)$$

当 $z \rightarrow 0$ 时, $g_n(z) \rightarrow z$. 当 $z = 1$ 时, $g_n(1) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^n} = \zeta(n)$ ($n > 1$), 当 $n \leq 1$ 时, $g_n(1)$ 发散. $g_n(z)$ 的一般形式如图所示. $z = 1$ 时的几个 $g_n(1)$ 的值为

$$\begin{aligned} g_{3/2}(1) &= 2.612 \cdots, & g_2(1) &= \frac{\pi^2}{6} \approx 1.645 \cdots, \\ g_{5/2}(1) &= 1.341 \cdots, & g_3(1) &= 1.202 \cdots, \end{aligned}$$

现在考虑玻色气体的粒子数分布, 给定 T, V, N 时, 逸度 z 由下式决定

$$N = \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{z}{1-z} = N_\varepsilon + N_0 \quad (3.8.12)$$

第一项 N_ε 代表处于单粒子激发态上的总粒子数, N_0 为 $\varepsilon = 0$ 上的粒子数. $g_{3/2}(z)$ 满足 $0 \leq g_{3/2}(z) \leq \zeta(3/2) \simeq 2.612$. 对于给定的 V 和 T , 第一项的最大值为

$$N_{\varepsilon \max} = \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(1) = \zeta(3/2) V \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \sim VT^{3/2} \quad (3.8.13)$$

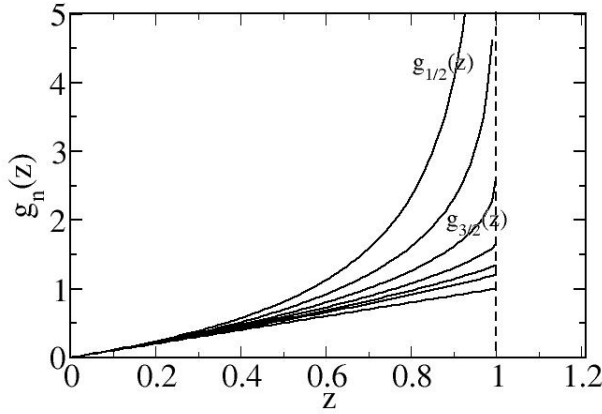


图 3.8.1: g_n 随 z 的变化关系, 从上到下依次为: $g_{1/2}, g_1, g_{3/2}, g_2, g_{5/2}, g_3, g_{20}$

不可能有比 $N_{\epsilon_{\max}}$ 更多的粒子处于激发态. 另一方面, 只要 z 不是很接近 1, $N_0 = \frac{z}{1-z}$ 可以忽略, 只有当 $z \rightarrow 1$ 时, $N_0 = \frac{z}{1-z}$ 才会有大的贡献. 为了研究热力学极限, 把式 (3.8.12) 写成如下形式

$$1 = \frac{N_{\epsilon}}{N} + \frac{N_0}{N} \tag{3.8.14}$$

当 $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty$ 而保持 $\frac{N}{V}$ 为常数时, 若 $z \neq 1$, 则因 N_0 有限, $\frac{N_0}{N} \rightarrow 0$, 基态的粒子数可以忽略不计, 可以认为所有粒子都处于激发态. 而 z 由

$$1 = \frac{N_{\epsilon}}{N} = \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} g_{3/2}(z) \tag{3.8.15}$$

决定, 由于 $g_{3/2}(z)$ 是 z 的单调增函数, 所以随着温度的降低, z 单调增加, 当温度下降到 T_c 时, z 到达 1, 此时

$$1 = \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT_c}{h^2} \right)^{3/2} \zeta(3/2)$$

由此求得

$$T_c = \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2\pi m \zeta(3/2)^{2/3}} \tag{3.8.16}$$

如果继续降低温度, $\frac{N_{\epsilon}}{N}$ 保持为 $\frac{N_{\epsilon_{\max}}}{N}$, 而此时的 N_0 趋于无穷大, $\frac{N_0}{N}$ 为不定式. 但由于

$$1 = \frac{N_{\epsilon_{\max}}}{N} + \frac{N_0}{N}$$

所以, 可以定出 $\epsilon = 0$ 的占据数 $\frac{N_0}{N} = 1 - \frac{N_{\epsilon_{\max}}}{N}$, 而 z 一直保持为 1. 如果把 $\frac{N_{\epsilon_{\max}}}{N}$ 用 T_c

表示出来, 有

$$\frac{N_{\varepsilon \max}}{N} = \begin{cases} 1, & T \geq T_c \\ \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}, & T < T_c \end{cases} \quad (3.8.17)$$

从而

$$\frac{N_0}{N} = \begin{cases} 0 & T \geq T_c \\ 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} & T < T_c \end{cases}$$

一旦求得了 z , 就可以得到物态方程

$$PV = -\Omega_G = \frac{V}{\lambda^3} kT g_{5/2}(z) - kT \ln(1-z) \quad (3.8.18)$$

考虑热力学极限

$$P = \frac{kT}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{KT}{V} \ln(1-z) \quad (3.8.19)$$

若 $z < 1$, 则 $\ln(1-z)$ 有限, 第二项为 0, 而当 $z = 1$ 时, 由 $N_0 = \frac{z}{1-z}$, 可知 $1-z \sim \frac{1}{N_0} \sim \frac{1}{N}$, 从而 $\frac{1}{V} \ln(1-z) \sim \frac{1}{V} \ln N$, 在 $V \rightarrow \infty$ 时为 0, 所以, $\varepsilon = 0$ 的粒子对压强没有贡献, 这是因为 $\varepsilon = 0$ 的粒子没有动能造成的. 于是

$$P = \frac{kT}{\lambda^3} g_{5/2}(z) \quad (3.8.20)$$

当 $T < T_c$ 时, $z = 1$, 压强成为

$$P = \frac{kT}{\lambda^3} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \quad (3.8.21)$$

与体积和粒子数无关, 只是温度的函数. 由于 T_c 以上和 T_c 以下气体的性质不同, T_c 点发生了相变, 这个相变称为玻色-爱因斯坦凝聚.

玻色-爱因斯坦凝聚也可以换一个角度来理解, 如果给定温度 T 和粒子数密度 $n = N/V$, 则当粒子数密度增加时, z 也相应增加, 压强 P 增加. 当 $n = n_c$ 时, $z = 1$, 对应的 n_c 由

$$n_c \lambda^3 = g_{3/2}(1) = 2.612 \dots \quad (3.8.22)$$

决定. 再增加 n , $z = 1$ 不变, 最低能级开始宏观占据 $n_0 = n_c$, 而压强 P 则不变. 与汽液相变类比, 可以看成是气相和凝聚相的共存, 因恒定的压强一直保持到 $n \rightarrow \infty$, 这表明凝聚相的密度为无穷大, 或比容 $v = \frac{1}{n}$ 为 0, 这样, 在 n_c 发生的相变可以看成是一级相变, 而压强为常量的一段则表明气相和凝聚相的共存. 更清楚的做法是用 v 做变量, 等温线在图 3.8.2 中给出, 凝聚相处于 $v = 0, v_c = 1/n_c$.

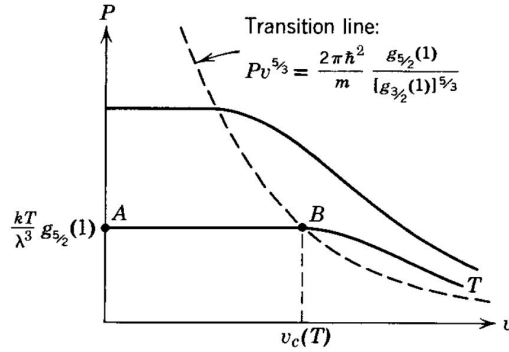


图 3.8.2: 理想玻色气体的等温线, 虚线是相变线.

现在计算热容量, 注意到内能可以写为

$$E = - \left. \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_G \right|_{z, V} = \frac{3}{2} kT \frac{V}{\lambda^3} g_{5/2}(z)$$

从而

$$P = \frac{2E}{3V} \tag{3.8.23}$$

$$E = \frac{3}{2} PV = \frac{3}{2} kT \frac{V}{\lambda^3} g_{5/2}(z) \tag{3.8.24}$$

当 $T < T_c$ 时, $z = 1$,

$$\begin{aligned} \frac{C_V}{Nk} &= \frac{1}{Nk} \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{N, V} \\ &= \frac{3}{2} \frac{V}{N} \zeta \left(\frac{5}{2} \right) \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{T}{\lambda^3} \right) \\ &= \frac{15}{4} \zeta \left(\frac{5}{2} \right) \frac{V}{N\lambda^3} \\ &= \frac{15}{4} \frac{\zeta \left(\frac{5}{2} \right)}{\zeta \left(\frac{3}{2} \right)} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \end{aligned} \tag{3.8.25}$$

当 $T > T_c$ 时, z 与温度有关, 但此时 $N_0 = 0$, 利用 N_e 的表达式消去 $\frac{V}{\lambda^3}$, 得到

$$E = \frac{3}{2} NkT \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} \tag{3.8.26}$$

求得:

$$\begin{aligned} \frac{C_V}{Nk} &= \frac{1}{Nk} \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{N, V} \\ &= \frac{3}{2} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} + \frac{3}{2} T \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} \right) \right|_{N, V} \end{aligned} \tag{3.8.27}$$

利用 $g_n(z)$ 的展开式, 可以得到

$$g'_n(z) = \frac{1}{z} g_{n-1}(z) \quad (3.8.28)$$

由此得到

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} \right) = \frac{\partial z}{\partial T} \frac{1}{z} \left(1 - \frac{g_{5/2}(z)g_{1/2}(z)}{g_{3/2}(z)^2} \right) \quad (3.8.29)$$

而 $\frac{\partial z}{\partial T}$ 可以从 (3.8.12) 得到

$$\frac{\partial}{\partial T} (g_{3/2}(z)) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{N\lambda^3}{V} \right)$$

$$\frac{\partial z}{\partial T} \frac{1}{z} g_{1/2}(z) = -\frac{3}{2T} \left(\frac{N\lambda^3}{V} \right) = -\frac{3}{2T} g_{3/2}(z)$$

即

$$\frac{\partial z}{\partial T} = -\frac{3z}{2T} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} \quad (3.8.30)$$

最后得到:

$$\frac{C_V}{Nk} = \frac{15}{4} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \frac{9}{4} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)}, \quad T > T_c \quad (3.8.31)$$

经典极限对应于 $z \rightarrow 0$, 由此求得

$$\frac{C_V}{Nk} = \left(\frac{15}{4} - \frac{9}{4} \right) = \frac{3}{2}$$

$$C_V = \frac{3}{2} Nk \quad (3.8.32)$$

当 $z \rightarrow 1$ 时, $g_{1/2}(z)$ 发散, 从而 (3.8.31) 与 (3.8.25) 一致, 即比热在 T_c 连续. 在 $T = T_c$ 时, 比热的值为

$$\frac{C_V(T_c)}{Nk} = \frac{15}{4} \frac{\zeta(\frac{5}{2})}{\zeta(\frac{3}{2})} = 1.925 \dots$$

这一结果比经典值 $\frac{3}{2}$ 要大. 图3.8.3中给出了比热随温度的变化曲线, 在 $T = T_c$, 有一个尖峰, $T \rightarrow \infty$ 时比热趋于经典值 $\frac{3}{2}$.

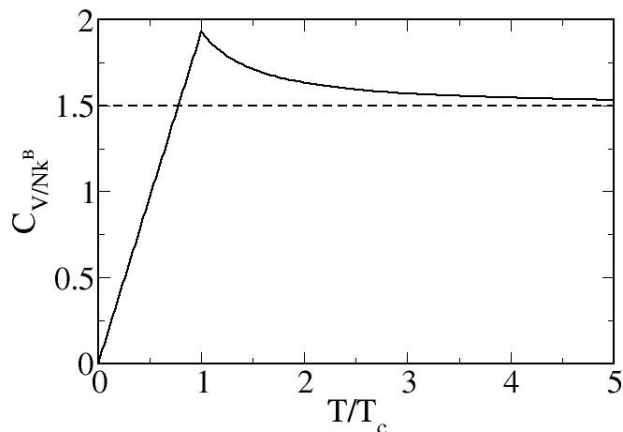


图 3.8.3: 理想玻色气体的比热与温度的关系

由图可见, 在 T_c 处, 比热连续, 而其导数不连续, 比热的导数是自由能的三阶导数, 按照艾伦菲斯特的分类法, 这应该是三级相变。

3.9 理想费米气体

理想费米气体是另一个有趣的简单量子多体系统. 金属中的电子, 中子星等都可以近似做为理想费米气体来看待. 类似于玻色气体的讨论, 单原子理想费米气体的广势函数可以写为

$$\Omega_G = -kT \int_0^\infty d\varepsilon D(\varepsilon) \ln(1 + ze^{-\beta\varepsilon}) \quad (3.9.1)$$

平均粒子数为

$$\langle N \rangle = \int_0^\infty d\varepsilon D(\varepsilon) \frac{1}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon} + 1} = \int_0^\infty d\varepsilon D(\varepsilon) n_F(\varepsilon) \quad (3.9.2)$$

费米子的自旋为半整数, 能级简并度为 2, (一般自旋 S 的粒子, 能级简并度为 $(2S + 1)$). 下面假定自旋为 $\frac{1}{2}$, 这样就有

$$D(\varepsilon) = \frac{V(2m)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \varepsilon^{1/2}$$

与玻色气体不同, 这里的 z 的取值为 $0 \leq z \leq \infty$. 下面, 我们考虑给定粒子数 $N = \langle N \rangle$, 反过来求化学势及其他物理量. 首先考虑 $T = 0$ 的情形, 此时, 费米分布函数

$$n_F(\varepsilon) = \theta(\varepsilon_F - \varepsilon)$$

其中

$$\theta(x) = \begin{cases} 1, & x > 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases}$$

为阶跃函数. ε_F 是 $T = 0$ 时的化学势, 又称为费米能. 于是, 平均粒子数为

$$N = \int_0^{\infty} D(\varepsilon)\theta(\varepsilon_F - \varepsilon)d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_F} D(\varepsilon)d\varepsilon$$

代入 $D(\varepsilon)$, 得到

$$N = \frac{V}{2\pi^2\hbar^3}(2m)^{3/2}\frac{2}{3}\varepsilon_F^{3/2}$$

由此解得

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

其中 $k_F = (3\pi^2\frac{N}{V})^{1/3}$, 称为费米波矢.

系统的内能为

$$E = \int_0^{\varepsilon_F} D(\varepsilon)\varepsilon d\varepsilon = \frac{V}{2\pi^2\hbar^3}(2m)^{3/2}\frac{2}{5}\varepsilon_F^{5/2} = \frac{3}{5}N\varepsilon_F$$

当系统的密度较高时, ε_F 比较大, 在高密度极限下, $\varepsilon_F \gg kT$, (如金属中的电子气, 密度大约 $10^{22}/\text{cm}^3$, $\varepsilon_F \sim 1 - 10 \text{ eV}$, 而室温下 $kT \sim \frac{1}{40} \text{ eV}$), 所以可以对温度展开.

有限温度的粒子数可以写为

$$N = \int_0^{\infty} D(\varepsilon)\theta(\mu - \varepsilon)d\varepsilon + \int_0^{\infty} D(\varepsilon)(n_F(\varepsilon) - \theta(\mu - \varepsilon))d\varepsilon$$

式中第一项为 $\frac{V}{2\pi^2\hbar^3}(2m)^{3/2}\frac{2}{3}\mu^{3/2} = N\left(\frac{\mu}{\varepsilon_F}\right)^{3/2}$, 现在计算第二项, 注意到 $D(\varepsilon) \sim \varepsilon^{1/2}$, 更一般的考虑如下积分

$$\begin{aligned} I_n &= \int_0^{\infty} \varepsilon^n (n_F(\varepsilon) - \theta(\mu - \varepsilon))d\varepsilon \\ &= \int_0^{\mu} \varepsilon^n (n_F(\varepsilon) - \theta(\mu - \varepsilon))d\varepsilon + \int_{\mu}^{\infty} \varepsilon^n n_F(\varepsilon)d\varepsilon \end{aligned}$$

对两项分别做变量替换 $\varepsilon \rightarrow \mu - \varepsilon$ 和 $\varepsilon \rightarrow \mu + \varepsilon$, 经过简单的推导, 得到

$$I_n = - \int_0^{\mu} \frac{(\mu - \varepsilon)^n}{e^{\beta\varepsilon} + 1} d\varepsilon + \int_0^{\infty} \frac{(\mu + \varepsilon)^n}{e^{\beta\varepsilon} + 1} d\varepsilon$$

因 $\beta\mu \gg 1$, 在第一项的积分上限处, 被积函数实际上等于 0, 所以, 可以把第一项的积分上限推到无穷大, 由此引入的误差是指数衰减的. 这样, 上式近似为

$$I_n = \int_0^{\infty} \frac{(\mu + \varepsilon)^n - (\mu - \varepsilon)^n}{e^{\beta\varepsilon} + 1} d\varepsilon$$

把分子对 ε 展开,

$$(\mu + \varepsilon)^n - (\mu - \varepsilon)^n = 2n\mu^{n-1}\varepsilon + \dots$$

注意到

$$\int_0^\infty \frac{\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} + 1} d\varepsilon = (kT)^2 \int_0^\infty \frac{x}{e^x + 1} dx = \frac{\pi^2}{12} (kT)^2$$

于是

$$I_n = 2n\mu^{n-1} \frac{\pi^2}{12} (kT)^2$$

由此

$$N = N \left(\frac{\mu}{\varepsilon_F} \right)^{3/2} + N \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{\varepsilon_F}{\mu} \right)^{1/2} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2$$

解得

$$\mu = \varepsilon_F \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 \right)$$

类似的计算得到:

$$E = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 \right)$$

对上式求导, 得到热容量

$$C = \frac{\pi^2}{2} N k \frac{T}{T_F}$$

其中, 定义费米温度 T_F 为 $kT_F = \varepsilon_F$.

金属的热容量分别由晶格和电子贡献, 晶格的贡献占主导地位, 在低温下, 热容量开始以 T^3 的规律变小, 但当温度降到非常低的时候, 电子的贡献占主导地位, 所以, 金属的热容量最终按照 T 趋于 0.

在一般情况下, 类似于玻色气体的情形, 得到

$$\Omega_G(T, V, z) = -PV = -kT \frac{2V}{\lambda^3} f_{5/2}(z) \quad (3.9.3)$$

$$N(T, V, z) = \frac{2V}{\lambda^3} f_{3/2}(z) \quad (3.9.4)$$

这里 $f_n(z)$ 是另一个函数, 定义为

$$f_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty \frac{x^{n-1} dx}{z^{-1} e^x + 1} \quad (3.9.5)$$

把 $\frac{1}{z^{-1} e^x + 1}$ 展开

$$\frac{1}{z^{-1} e^x + 1} = \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m-1} z^m e^{-mx} \quad (3.9.6)$$

积分得

$$f_n(z) = \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m-1} \frac{z^m}{m^n} \quad (3.9.7)$$

当 $z \rightarrow 0$ 时, $f_n(z) \rightarrow z$.

对 (12.3.8) 式求导, 并分部积分, 可得

$$f'_n(z) = \frac{1}{z} f_{n-1}(z) \quad (3.9.8)$$

当 z 为较大的值时, 由 $z = e^y$, 其中 $y \equiv \beta\mu$. 因子 $(e^{x-y} + 1)^{-1}$ 当 $x < y$ 且 $y \rightarrow \infty$ 时趋于 1, 而当 $x > y$ 且 $y \rightarrow \infty$ 时趋于 0, 因此, 当 $y \rightarrow \infty$ 时, $(e^{x-y} + 1)^{-1}$ 是一个阶跃函数. 当温度较小, 从而 y 很大时, 可以用阶跃函数作为 $(e^{x-y} + 1)^{-1}$ 的零级近似, 在此基础上做展开.

$$\begin{aligned} \Gamma(n)f_n(y) &= \int_0^\infty \frac{x^{n-1} dx}{e^{x-y} + 1} \\ &= \int_0^\infty dx x^{n-1} \left[\theta(y-x) + \left(\frac{1}{e^{x-y} + 1} - \theta(y-x) \right) \right] \\ &= \frac{y^n}{n} + \int_0^\infty dx x^{n-1} \left(\frac{1}{e^{x-y} + 1} - \theta(y-x) \right) \end{aligned} \quad (3.9.9)$$

现在计算积分

$$\begin{aligned} I &\equiv \int_0^\infty dx x^{n-1} \left[\frac{1}{e^{x-y} + 1} - \theta(y-x) \right] \\ &= \int_0^y dx x^{n-1} \left(\frac{1}{e^{x-y} + 1} - 1 \right) + \int_y^\infty dx \frac{x^{n-1}}{e^{x-y} + 1} \end{aligned}$$

在第一个积分中, 令 $u = y - x$, 第二个积分中, 令 $u = x - y$, 得到

$$I = \int_y^0 du \frac{(y-u)^{n-1}}{1+e^u} + \int_0^\infty du \frac{(y+u)^{n-1}}{1+e^u}$$

在第一积分中, 由于 $y \gg 1$, 可令其趋于无穷大,^①

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\infty du \frac{(y+u)^{n-1} - (y-u)^{n-1}}{1+e^u} \\ &= \int_0^\infty \frac{1}{1+e^u} 2 \sum_{j=0}^{\infty} C_{2j+1}^{n-1} y^{n-1-(2j+1)} u^{2j+1} \end{aligned}$$

^① 当 $u > y$ 时, $(y-u)^{n-1} = (-1)^{n-1}(u-y)^{n-1} = e^{i\pm(n-1)\pi}(u-y)^{n-1}$, 所以此后的表达式并不严格正确, 当然, 误差仅仅限于 $u > y$ 的部分. 而这部分是 e^{-y} 量级的修正, 在目前的分析中可以略去. 严格的分析见 [?]. 主要结果是

$$f_n(-y) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m+1}}{m^n} e^{-my}, \quad y > 0$$

$$f_n(y) = \cos((n-1)\pi)f_n(-y) + \frac{y^n}{\Gamma(n+1)} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2\tau_{2m}}{\Gamma(n+1-2m)} y^{n-2m}$$

这里

$$\tau_n \equiv \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m+1}}{m^n} = (1-2^{1-n})\zeta(n)$$

其中 $\zeta(n)$ 是 Riemann zeta 函数.

现在计算

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} du \frac{u^{2j+1}}{1+e^u} &= \int_0^{\infty} du e^{-u} u^{2j+1} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m e^{-mu} \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \int_0^{\infty} u^{2j+1} e^{-(m+1)u} du \\ &= \Gamma(2j+2) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m+1}}{m^{2j+2}} \end{aligned}$$

注意到

$$\sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m+1}}{m^l} = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^l} - 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2m)^l} = (1 - 2^{-l}) \zeta(l)$$

其中 $\zeta(l)$ 是黎曼 zeta 函数. 下面将要用到的前几个黎曼 zeta 函数的值为

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}, \quad \zeta(6) = \frac{\pi^6}{945}$$

于是, 最后可得

$$f_n(y) = \frac{y^n}{\Gamma(n+1)} \left[1 + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\Gamma(n+1)}{\Gamma(n+1-2j)} 2\zeta(2j) \left(1 - \frac{1}{2^{2j-1}} \right) y^{-2j} \right] \quad (3.9.10)$$

上式并不是一个严格的展开式, 因为在取 $y \rightarrow \infty$ 时已经有了近似, 忽略的项是指数形式的小项. 仔细的分析表明, (12.3.13) 式对于 $n = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$ 等是正确的, 这是因为忽略的项正比于 $\cos((n-1)\pi)$ [?]. 从而对于小的 z ,

$$f_n(z) \simeq z, \quad z \ll 1 \quad (3.9.11)$$

对于大的 z

$$f_n(z) \simeq \frac{(\ln z)^n}{\Gamma(n+1)}, \quad z \gg 1 \quad (3.9.12)$$

$f_n(z)$ 的一般图象如图所示.

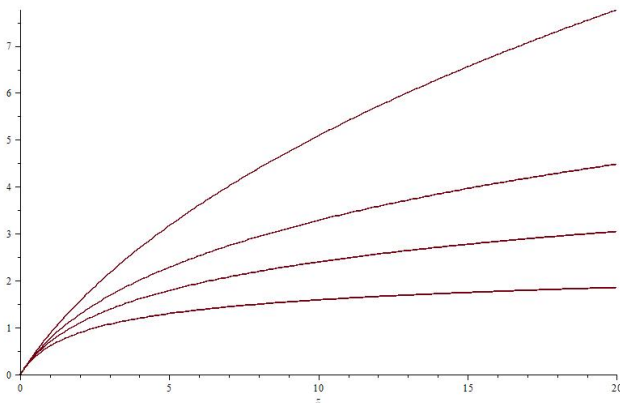


图 3.9.1: 费米函数 $f_n(z)$ 的图像, 从下到上, 依次为 $f_{1/2}(z)$, $f_1(z)$, $f_{3/2}(z)$, $f_{5/2}(z)$.

费米气体的内能

$$\begin{aligned} E &= \frac{3}{2} kT \frac{2V}{\lambda^3} f_{5/2}(z) \\ &= \frac{3}{2} NkT \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} \end{aligned} \quad (3.9.13)$$

求导可得

$$\frac{C_V}{Nk} = \frac{15}{4} \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} - \frac{9}{4} \frac{f_{3/2}(z)}{f_{1/2}(z)} \quad (3.9.14)$$

在低温, 高密度近似下, 由(12.3.13), 注意到 $y = \ln z = \frac{\mu}{kT}$, 得到

$$\begin{aligned} f_{1/2} &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\mu}{kT} \right)^{1/2} \left[1 - \frac{\pi^2}{24} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 - \frac{7\pi^4}{384} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^4 + \dots \right] \\ f_{3/2} &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{\mu}{kT} \right)^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \frac{7\pi^4}{640} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^4 + \dots \right] \\ f_{5/2} &= \frac{8}{15\sqrt{\pi}} \left(\frac{\mu}{kT} \right)^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 - \frac{7\pi^4}{384} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^4 + \dots \right] \end{aligned}$$

由

$$N = \frac{2V}{\lambda^3} f_{3/2}(z)$$

得到

$$1 = \left(\frac{\mu}{\varepsilon_F} \right)^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \frac{7\pi^4}{640} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^4 + \dots \right]$$

由此解得

$$\mu = \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 - \frac{\pi^4}{80} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^4 + \dots \right]$$

代入各个 f_n 得到

$$\begin{aligned} f_{1/2} &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\varepsilon_F}{kT} \right)^{1/2} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 - \frac{11\pi^4}{360} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^4 + \dots \right] \\ f_{3/2} &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{\varepsilon_F}{kT} \right)^{3/2} [1 + \dots] \\ f_{5/2} &= \frac{8}{15\sqrt{\pi}} \left(\frac{\varepsilon_F}{kT} \right)^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 - \frac{\pi^4}{16} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^4 + \dots \right] \end{aligned}$$

经过简单计算, 可以求得

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{2} kT \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)} = \frac{3}{5} \varepsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 - \frac{\pi^4}{16} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^4 + \dots \right] \quad (3.9.15)$$

$$\frac{C_V}{Nk} = \frac{\pi^2 kT}{2 \varepsilon_F} - \frac{3\pi^4}{20} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F}\right)^3 + \dots \quad (3.9.16)$$

其中 $\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi V}\right)^{2/3}$ 为费米能.

利用这些结果, 可以求出

$$F = \mu N - PV = \mu N - \frac{2}{3}E = \frac{3}{5}\varepsilon_F \left[1 - \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F}\right)^2 + \frac{\pi^4}{48} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F}\right)^4 + \dots \right]$$

及熵

$$\frac{S}{Nk} = \frac{1}{NkT}(E - F) = \frac{\pi^2 kT}{2 \varepsilon_F} - \frac{\pi^4}{20} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F}\right)^3 + \dots$$

电子气体: $n = 10^{24}/\text{cm}^3$, $T_F \sim 10^5 \text{ K}$, $T \ll T_F$, 对于 He 原子, $T_F \sim 10^2 \text{ K}$

3.10 电子气体的磁性

在经典力学的框架下, 物质不可能有磁性. 这可以非常简单的证明如下. 设 N 个粒子的哈密顿量为 $H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \cdots \mathbf{p}_N)$, 在外加磁场下, 只要把每个带电粒子的动量 \mathbf{p} 替换为 $(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A})$, 其中 \mathbf{p} 是正则动量, \mathbf{A} 是矢量势. 电磁场中带电粒子的哈密顿量为

$$H = \sum_i \sqrt{c^2 \left(\mathbf{p}_i - \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)\right)^2 + m^2 c^4} + U(\{\mathbf{r}_i\})$$

或其非相对论形式

$$H = \sum_i \frac{(\mathbf{p}_i - \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}_i))^2}{2m} + U(\{\mathbf{r}_i\})$$

其中, \mathbf{A} 为矢量势, 而磁场为

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$$

通过变量变换, 矢量势可以从积分中变掉. 则积分结果与 \mathbf{A} 从而与 \mathbf{B} 无关. 这样, 求得的配分函数从而自由能与磁场无关, 没有磁性. 磁性的来源是量子力学, 在量子力学建立后, 泡利和朗道分别解释了物质的顺磁性和抗磁性. 铁磁性则比较复杂, 来源于铁磁物质中电子的相关, 在过去几十年的研究中, 对于铁磁的认识有了很大的进展, 也有几个非常好的模型. 在统计物理中, 通常用海森堡模型描述铁磁性. 另一种常用的模型是基于赫伯德 (Hubbard) 模型的巡游电子铁磁模型. 但是, 铁磁问题并没有完全解决, 里面还有很多重要的工作可做.

因此, 磁性的来源是量子效应. 普通电子气体的磁性分别来自于电子的自旋和轨道运动, 分述如下.

泡利顺磁性： 电子具有自旋，在磁场中，自旋磁矩与外场相互作用，贡献磁性。分别用 $n_{p\uparrow}$ 和 $n_{p\downarrow}$ 表示每个能级上自旋向上和自旋向下的电子数，电子系统的能量为

$$E = \sum_p \left(\frac{p^2}{2m} - \mu_B B \right) n_{p\uparrow} + \left(\frac{p^2}{2m} + \mu_B B \right) n_{p\downarrow}$$

其中 $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$ 为玻尔磁子。利用巨正则系综，巨配分函数为

$$Z_G = \sum_{N\uparrow, N\downarrow} z^{N\uparrow} z^{N\downarrow} \sum_{\{n_p\}} e^{-\beta E}$$

定义 $\varepsilon_p = \frac{p^2}{2m} - \mu$ ，则

$$\begin{aligned} Z_G &= \sum_{\{n_p\}} e^{-\beta[(\varepsilon_p - \mu_B B)n_{p\uparrow} + (\varepsilon_p + \mu_B B)n_{p\downarrow}]} \\ &= \prod_p \sum_{n_p} e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu_B B)n_{p\uparrow}} e^{-\beta(\varepsilon_p + \mu_B B)n_{p\downarrow}} \\ &= \prod_p (1 + e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu_B B)})(1 + e^{-\beta(\varepsilon_p + \mu_B B)}) \end{aligned}$$

磁矩

$$M = \left\langle \mu_B \sum_p (n_{p\uparrow} - n_{p\downarrow}) \right\rangle = -\frac{\partial \Omega_G}{\partial B}$$

其中，广势函数为

$$\Omega_G = -kT \ln Z_G = -kT \sum_p \{ \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu_B B)}) + \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon_p + \mu_B B)}) \}$$

求导

$$\begin{aligned} -\frac{\partial \Omega_G}{\partial B} &= kT \sum_p \{ \beta \mu_B n_F(\varepsilon_p - \mu_B B) - \beta \mu_B n_F(\varepsilon_p + \mu_B B) \} \\ &= \mu_B \sum_p [n_F(\varepsilon_p - \mu_B B) - n_F(\varepsilon_p + \mu_B B)] \end{aligned}$$

即

$$M = \mu_B \sum_p [n_F(\varepsilon_p - \mu_B B) - n_F(\varepsilon_p + \mu_B B)]$$

这里 $n_F(x) = \frac{1}{z^{-1}e^x + 1}$ 为费米分布函数， $z = e^{\beta\mu}$ 为逸度。磁化率

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_{B=0} = 2\mu_B^2 \frac{1}{V} \sum_p \left(-\frac{\partial n_F}{\partial \varepsilon_p} \right) \Big|_{B=0} = 2\mu_B^2 \frac{1}{V} \int D(\varepsilon) d\varepsilon \left(-\frac{\partial n_F}{\partial \varepsilon_p} \right)$$

单个自旋的单粒子态密度是

$$D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{V}{4\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon$$

当 $T = 0$ 时, $\left(-\frac{\partial n_F}{\partial \varepsilon_F}\right) = \delta(\varepsilon_F - \varepsilon)$, 求得

$$\chi_0 = 2\mu_B^2 D(\varepsilon_F)/V = \frac{3}{2} \frac{\langle n \rangle \mu_B^2}{\varepsilon_F}$$

其中, $\langle n \rangle = \frac{4}{3V} D(\varepsilon_F) \varepsilon_F$ 为电子的数密度, 费米能量是

$$\varepsilon_F = (3\pi^2 \langle n \rangle)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m}$$

当 $T \rightarrow \infty$ 时, 费米分布趋向于玻尔兹曼分布

$$2n_F \rightarrow n_B = e^{\beta\mu} e^{-\beta\varepsilon_F}$$

这里的因子 $\frac{1}{2}$ 来自自旋的简并度, 即费米分布函数是单个自旋分量的分布, 由此得

$$\frac{\partial \langle n \rangle}{\partial \varepsilon_F} = -\beta e^{\beta\mu} e^{-\beta\varepsilon_F}$$

代入公式求得

$$\chi_\infty = \frac{2\pi\mu_B^2}{h^3} (2m)^{3/2} \beta e^{\beta\mu} \frac{1}{2\beta} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} = \frac{\mu_B^2}{\lambda^3 kT} e^{\beta\mu}$$

由于 $T \rightarrow \infty$ 时, $e^{\beta\mu} = \langle n \rangle \lambda^3$, $\lambda = \left(\frac{\hbar^2}{2\pi m kT}\right)^{1/2}$ 为热波长, 由此可得

$$\chi_\infty = \frac{\langle n \rangle \mu_B^2}{kT}$$

朗道抗磁性: 考虑在磁场中的电子, 忽略电子之间的相互作用, 不考虑自旋. 单个电子 (电子的电荷为负) 的哈密顿量为

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2$$

设磁场沿 z 方向, 量子力学已证明, 电子的能级是

$$E_j(p_z) = \frac{e\hbar B}{mc} \left(j + \frac{1}{2} \right) + \frac{p_z^2}{2m}$$

对应的简并度为两能级之间在加外场前的状态数.

$$g = 2 \frac{V^{2/3}}{h^2} \int_{\Delta\varepsilon=2\frac{e\hbar B}{mc}} dp_x dp_y = \frac{V^{2/3}}{h^2} \pi \int d\varepsilon = 2 \frac{V^{2/3}}{2\pi} \frac{eB}{\hbar c}$$

因子 2 来自电子的自旋简并度. 定义 $q = -\beta\Omega = \ln Z_G$, 则

$$q = \ln Z_G = \sum \ln(1 + ze^{-\beta E_j(p_z)})$$

求和对于所有的单粒子状态进行, 包括对能级 j 的求和和对于 p_z 的积分, 即

$$q = 2 \frac{V^{1/3}}{h} \int dp_z \left[\sum_{j=0}^{\infty} \left(2 \frac{V^{2/3}}{2\pi} \frac{eB}{\hbar c} \right) \ln \left(1 + z e^{-(j+\frac{1}{2}) \frac{\beta e \hbar B}{mc}} e^{-\beta \frac{p_z^2}{2m}} \right) \right]$$

在高温区, 由 (2.8.10)

$$z = e^{\beta\mu} = \langle n \rangle \lambda^3 \ll 1$$

把上式对 z 展开, 取最低阶项, 得到

$$\begin{aligned} q &= 2 \frac{zVeB}{h^2c} \int e^{-\beta \frac{p_z^2}{2m}} dp_z \sum_j e^{-(j+\frac{1}{2})\beta \frac{e\hbar B}{mc}} \\ &= 2 \frac{zVeB}{h^2c} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{1/2} \left[2 \sinh \left(\frac{\beta e \hbar B}{2mc} \right) \right]^{-1} \end{aligned}$$

磁矩为

$$M = \left\langle -\frac{\partial \Omega}{\partial B} \right\rangle = kT \left(\frac{\partial}{\partial B} \ln Z_G \right)$$

代入 q 的表示式, 得到

$$M = 2 \frac{zV}{\lambda^3} \mu_B \left(\frac{1}{\sinh x} - \frac{x \cosh x}{\sinh^2 x} \right)$$

其中

$$x = \beta \mu_B B, \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$$

平均电子数为

$$\langle N \rangle = 2z \frac{\partial}{\partial z} \ln Z_G = \frac{zV}{\lambda^3} \frac{x}{\sinh x}$$

于是

$$M = -\langle N \rangle \mu_B L(x)$$

而

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x}$$

为郎之万函数. 这个结果与假定每个电子具有磁矩 μ_B 的经典结果(1.16.5)在形式上相同(符号相反). 注意到 $M < 0$, 即磁矩与外加磁场方向相反, 为抗磁性. 当外场 $B \rightarrow 0$ 时, $M \rightarrow 0$. 对于很小的 B , 得到

$$\langle N \rangle = \frac{zV}{\lambda^3}$$

$$M = -\langle N \rangle \mu_B^2 B / 3kT$$

$$(\coth x = \frac{1}{x} + \frac{1}{3}x - \frac{1}{45}x^3 \dots)$$

$$\chi_\infty = \frac{M}{BV} = -\frac{\langle n \rangle \mu_B^2}{3kT}$$

这个磁化率的大小是泡利顺磁性磁化率的 $1/3$, 所以整个系统仍然是顺磁性的.

在低温区, 需要进行较为繁琐的计算. 此处略去. 感兴趣的同学请参考郎道的统计物理著作 [?]

3.11 热力学第三定律

能斯特 (W. Nernst) 在 1906 年总结了大量低温化学反应的结果后提出了一个结果, 后来这个结果被称为能斯特定理:

定理: 凝聚系统的熵在任何等温过程中的改变, 随绝对温度趋于零而趋于零.

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$$

1912 年, 他又根据这一定理得到一个原理, 称为绝对零度不可达到原理. 这个原理现在也成为了热力学第三定律的标准表述, 它的内容是:

热力学第三定律: 不可能用有限的手段使一个物体冷却到绝对零度.

下面将从这一原理出发证明能斯特定理.

首先, 最有效的降温过程是绝热过程. 原因是, 如果试图冷却的物体在降温的过程中还吸收热量, 这个降温过程显然不有效, 因为按照平衡稳定性的要求, 物体的热容量为正, 所以吸收的热量将倾向于使物体升高温度. 当然如果物体温度降低的同时还放出热量, 显然对于降温来说是最有效, 可是这样的过程只有在周围温度比我们要冷却的物体温度低时才是可能的. 由于假设要把物体的温度降到尽可能的低 (比周围的物体都要低) 所以这样的过程不可能持续进行. 所以, 获得低温的最有效过程是绝热过程. 如果绝热过程不能使物体达到绝对零度, 那么任何过程都不可能使物体达到绝对零度. 这就是为什么绝热去磁的方法是获得低温的很有效方法.

另外一个重要的实验事实是: 凝聚系的热容量在温度趋于绝对零度时趋于零, 即

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_y = 0$$

其中 y 代表某些外参量 (例如压强、体积、磁化强度等等) 不变时的热容量. 量子统计物理对于固体的热容量的低温行为的预言是: 金属固体的热容量在温度很低时与温度成正比; 非金属固体的热容量在温度很低时与温度的三次方成正比. 这些理论预言都与实验结果很好地吻合.

下面来证明能斯特定理. 在图 3.11.1 中显示了系统的熵作为温度的函数. 图中的两条曲线分别对应于不同的两组外参量, 把它们记做 y_1 和 y_2 (在绝热去磁降温过程中, y 就是磁场强度). 当温度趋于绝对零度时, 能斯特定理预言, 这两条曲线将相交于一点, 即在任何等温过程中的熵的改变趋于零. 如果不是这样, 那么我们可以通过如图所示的过程: 由点 A 经过等温的过程将物体的外参量从 y_2 变到 y_1 , 达到 B 点. 然后令物体经过

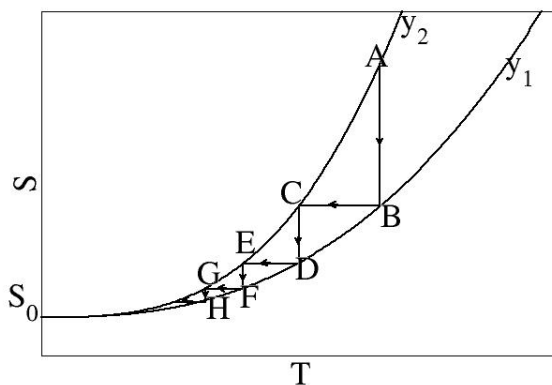


图 3.11.1: 利用热力学第三定律证明能斯特定理. 图中显示了系统的熵随温度和外参量的变化.

一个可逆绝热过程将物体的外参量从 y_1 再变到 y_2 从而达到 C 点. 这个过程可以一直持续下去, 使物体由 C 经等温过程达到 D 等等. 容易想象, 如果对应于不同外参量的两条熵的曲线在温度趋于零时并不相交于一点, 那么可以通过有限的步骤使这个物体冷却到绝对零度, 从而与热力学第三定律矛盾. 因此, 这两条熵的曲线必定在温度趋于零时相交于一点, 这就证明了能斯特定理.

能斯特定理告诉我们, 系统的熵在绝对零度时是一个绝对的常数, 与系统的其它参量无关. 普朗克 (Planck) 提出, 可以把这个绝对的熵常数选为零. 这样一来, 熵的数值就完全确定了. 在统计物理中, 可以通过计算来确定绝对熵.

由熵的定义可知, 如果系统的基态的简并度有限, 则系统处于基态时, 熵 $S = k \ln \Omega$ 远小于 N , $\frac{S}{N} \rightarrow 0$. 在此情形下, 热力学第三定律满足. 实际物理系统基态一般或者没有简并, 或简并度有限. 但是, 有一些模型的基态简并度可能会是 a^N , 对于这样的系统, 热力学第三定律不成立, 但这仅仅是模型而已. 在随后处理的一些例子中, 会反复回到这里.

在实验上, 曾经发现过不满足热力学第三定律的例子, 即有些系统, 从高温时的理想气体向下降温, 利用高温时理想气体的熵的表达式, 外推至 0 度时的熵不为 0, 而是有限值. 但这与热力学第三定律并不矛盾, 实验上, 在降温过程中, 系统会锁死在某个亚稳态, 在温度趋于 0 时, 系统并未趋于平衡的基态, 而是处在亚稳态. 在此情形下, 如果把 0 度的熵取为 0, 升高温度并测量熵变, 到理想气体时, 会得到比理想气体的熵的公式更高的

熵.

3.12 附录：二次量子化

3.12.1 置换对称性

在经典物理中, 对于相同的粒子, 我们总可以在初始时刻对其进行编号, 然后, 通过跟踪各个粒子的运动过程, 从而在每个瞬时都可以知道每个粒子的编号. 原则上, 粒子总是可以分辨的.

然而在量子力学中, 全同粒子是真正无法分辨的. 这是因为无法跟踪每个粒子的运动, 如果要跟踪粒子, 则需要每一瞬时测量粒子的位置, 而这必然会扰动系统.

考虑两个全同粒子. 假定其中的一个粒子, 称其为粒子 1, 用 $|k'\rangle$ 描述, 这里 k' 是对一个可观测量完备集的集体指标. 同样地, 把剩下的那个粒子称为粒子 2, 其右矢记为 $|k''\rangle$. 两粒子系统的态右矢可以写成乘积形式 (为直积),

$$|k'\rangle|k''\rangle. \quad (3.12.1)$$

这里的写法中, 第一个右矢指粒子 1, 第二个右矢指粒子 2. 还可以考虑另一个二粒子的态右矢

$$|k''\rangle|k'\rangle \quad (3.12.2)$$

其中粒子 1 由 $|k''\rangle$ 描述, 粒子 2 由 $|k'\rangle$ 描述. 尽管这两个粒子是不可区分的, 但从数学上讲 (3.12.1) 式和 (3.12.2) 式是 $k' \neq k''$ 的可区分的右矢. 事实上, 当 $k' \neq k''$ 时, 它们是相互正交的.

假定对这个两粒子系统进行测量. 将会对一个粒子得到 k' , 对另一个粒子得到 k'' . 然而, 无法知道态右矢是 $|k'\rangle|k''\rangle$, 还是 $|k''\rangle|k'\rangle$, 或者是两者的任意线性组合. 测量时, 所有具有

$$c_1 |k'\rangle|k''\rangle + c_2 |k''\rangle|k'\rangle \quad (3.12.3)$$

形式的右矢都将导致完全相同的本征值集合. 这就是所谓的交换简并. 交换简并展示了一个困难, 一个可观测量完备集的本征值不能完全确定这个态右矢. 这样, 两个粒子的状态矢量是(3.12.3)这样的线性组合, 定义 P_{12} 为交换两个粒子的算符, 即

$$P_{12} |k'\rangle|k''\rangle = |k''\rangle|k'\rangle$$

对于全同粒子, 因交换两个粒子简并, 所以二粒子的状态矢量在 P_{12} 作用下代表同一个状态, 即作用后的状态矢量与作用前只能相差一个相因子; 但如果作用两次, 状态应该复原, 即 $P_{12}^2 = 1$, 这样, 这个相因子只能是 ± 1 . 利用这些讨论到(3.12.3), 有

$$c_1 |k''\rangle|k'\rangle + c_2 |k'\rangle|k''\rangle = \pm(c_1 |k'\rangle|k''\rangle + c_2 |k''\rangle|k'\rangle)$$

由此得到 $c_2 = \pm c_1$ ，再利用归一化条件，得到由 k', k'' 标志的可能的二粒子态矢量只能是

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|k'\rangle|k''\rangle \pm |k''\rangle|k'\rangle) \quad (3.12.4)$$

这两个组合之一。

推广到 N 个粒子，则 N 个粒子中任意两个粒子的交换均简并，记 P_{ij} 为交换 i 和 j 粒子的算符，则 N 个粒子的状态矢量对于任意 P_{ij} 作用只能改变一个相位，但另一方面，交换两次需要恢复原状，所以这个相因子只能是 ± 1 ，即 $P_{ij}^2 = 1$ 。^① 这样 N 个全同粒子的系统在交换任意一对粒子时不是全对称的就是全反对称的，在前一种情况粒子满足玻色-爱因斯坦 (Bose-Einstein, B-E) 统计，并因此被称之为玻色子；而在后一种情况粒子满足费米-狄拉克 (Fermi-Dirac, F-D) 统计，称为费米子。这样

$$P_{ij} | N \text{ 个全同玻色子} \rangle = + | N \text{ 个全同玻色子} \rangle \quad (3.12.5a)$$

$$P_{ij} | N \text{ 个全同费米子} \rangle = - | N \text{ 个全同费米子} \rangle \quad (3.12.5b)$$

这里 P_{ij} 是交换算符，它交换第 i 个和第 j 个粒子，其中 i 和 j 是任意的。

在相对论量子理论中，可以证明，粒子自旋和它所遵从的统计规律之间存在着一种联系：

$$\text{半奇数自旋的粒子是费米子；} \quad (3.12.6a)$$

$$\text{整数自旋的粒子是玻色子。} \quad (3.12.6b)$$

这里，粒子可以是复合粒子。例如，一个 ${}^3\text{He}$ 原子核是一个费米子，就像 e^- 或质子一样；而一个 ${}^4\text{He}$ 原子核是一个玻色子，就像 π 介子或 Z^0 规范玻色子一样。自旋-统计联系是自然界的一个精确规律，无任何已知的例外。在非相对论量子力学的框架下，这个原理必须作为经验的假设。

电子是费米子的一个直接后果是，电子必须满足泡利不相容原理，即两个电子不可能占据相同的态。这是由于像 $|k'\rangle|k'\rangle$ 这样的态必然是对称的，而它对费米子是不可能的。众所周知，泡利不相容原理是原子和分子物理，以及整个化学的基石。为阐明费米子和玻色子之间巨大的差别，来考虑两个粒子，其中每个粒子只能占据两个态，它们分别由 k' 和 k'' 描述。对一个双费米子系统，没有任何可选的余地，只有一种可能性：

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|k'\rangle|k''\rangle - |k''\rangle|k'\rangle). \quad (3.12.7)$$

^① 这个法则在三维空间成立，如果粒了都被约束在二维空间，就可能存在被称之为任意子 (anyons) 的客体。它具有跨越费米子和玻色子之间的、连续的统计性质。读者可参考 Wilczek "Quantum Mechanics of Fractional-Spin Particles" Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 957 和 Murthy J. M. Brack und R Bhadrni, "Quantum Spectrum of Three Anyons in an oscillator potential," Murthy et al. , Phys. Rev. Lett. , 67 (1991) 817.

对玻色子, 有三个可能的态

$$|k'\rangle|k'\rangle, \quad |k''\rangle|k''\rangle, \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(|k'\rangle|k''\rangle + |k''\rangle|k'\rangle). \quad (3.12.8)$$

相反, 对满足麦克斯韦-玻尔兹曼 (Maxwell-Boltzmann, M-B) 统计的“经典”粒子, 没有任何对称性的限制, 一共有四个独立的态:

$$|k'\rangle|k''\rangle, \quad |k''\rangle|k'\rangle, \quad |k'\rangle|k'\rangle, \quad |k''\rangle|k''\rangle. \quad (3.12.9)$$

我们看到在费米子的情况中, 两个粒子同时占据相同的态是不可能的. 但在玻色子的情况中, 对三个允许右矢当中的两个右矢, 两个粒子均占据着相同的态. 在经典 (M-B) 统计情况下, 对四个允许右矢当中的两个右矢, 两个粒子均占据着相同的态. 在这种意义上, 费米子最不合群, 它们相互躲避以确保它们不会处在相同的态; 相反, 玻色子则更喜欢群居, 它们倾向于待在相同的态, 甚至超过遵守 M-B 统计的经典粒子.

费米子和玻色子之间的差别在低温最明显; 一个由玻色子构成的系统, 如液体 ^4He , 在极低温时呈现出所有粒子都落到相同基态的趋势.^① 这被称为玻色-爱因斯坦凝聚, 费米子构成的系统则没有这种特性.

3.12.2 多粒子态

先考察三个全同粒子系统的问题. 对于三个粒子, 存在 $3! = 6$ 种形式为

$$|k'\rangle|k''\rangle|k'''\rangle \quad (3.12.10)$$

的可能右矢, 其中设 k', k'' 和 k''' 各不相同. 这样就存在六重交换简并. 但全同性要求态是全对称的或全反对称的, 对每个情况则只能形成一种线性组合. 即

$$\begin{aligned} |k'k''k'''\rangle_{\pm} \equiv & \frac{1}{\sqrt{6}} \{ |k'\rangle|k''\rangle|k'''\rangle \pm |k''\rangle|k'\rangle|k'''\rangle \\ & + |k''\rangle|k'''\rangle|k'\rangle \pm |k'''\rangle|k''\rangle|k'\rangle \\ & + |k'''\rangle|k'\rangle|k''\rangle \pm |k'\rangle|k'''\rangle|k''\rangle \}. \end{aligned} \quad (3.12.11)$$

一共存在六个独立的态右矢. 还存在四个独立的右矢, 它们既不是全对称的也不是全反对称的, 不能成为有效的态矢量. 如果三个指标中有两个一样, 则独立的态矢量有 3 个. 但此时不可能有全反对称的态. 而全对称的态只有一个, 为

$$|k'k'k''\rangle_{+} = \frac{1}{\sqrt{3}} (|k'\rangle|k'\rangle|k''\rangle + |k'\rangle|k''\rangle|k'\rangle + |k''\rangle|k'\rangle|k'\rangle), \quad (3.12.12)$$

^① 当液氮被冷却到临界温度以下时. 它的可视行为是惊人的, 在网站 www.youtube.com 上能找到各种各样的录像资料.

其中归一化因子被理解为 $\sqrt{2!/3!}$. 在更普遍的形式中, 归一化因子为

$$\sqrt{\frac{N_1!N_2!\cdots N_n!}{N!}}, \quad (3.12.13)$$

其中 N 是总粒子数, 而 N_i 是 $|k^{(i)}\rangle$ 出现的次数.

反对称态通常写成斯莱特行列式的形式

$$|k'k''k'''\rangle_- = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} |k'\rangle & |k''\rangle & |k'''\rangle \\ |k'\rangle & |k''\rangle & |k'''\rangle \\ |k'\rangle & |k''\rangle & |k'''\rangle \end{vmatrix} \quad (3.12.14)$$

行列式展开时, 每一项的排列次序按照行的顺序.

对于 N 个粒子, 如果每个粒子处在不同的单粒子态, 则可以构造一个反对称态, 对应于费米子, 一个对称态, 对应于玻色子. 如果, 一个单粒子态上可以有多个粒子, 这只能是玻色子情形. 按照三个粒子的经验, N 费米子的反对称态可以直接推广 (3.12.14), 而 N 玻色子状态可以写成

$$|k_1k_2\cdots k_n\rangle = \sqrt{\frac{N_1!N_2!\cdots N_n!}{N!}} \sum_{\{P\}} P |k_1\rangle |k_2\rangle \cdots |k_N\rangle$$

上式对所有导致不同单粒子乘积的置换求和. (3.12.12) 是三粒子情形的具体例子. 显然, 用这样的方式表示多粒子态, 当粒子数较大时, 具体写出会非常繁琐.

3.12.3 二次量子化

二次量子化方法是一个表示多粒子态的不同方法. 把一个多粒子态矢量定义为

$$|n_1, n_2, \cdots, n_i, \cdots\rangle,$$

其中 n_i 为某些算符本征值为 k_i 的粒子数. 它是新的一类矢量空间中的一个元素, 这个新的空间称为“福克空间”(或“占有数”空间). 对于引进态矢量的福克空间, 做了一个重要的假设, 即假设存在一组无相互作用态的基. 但是, 粒子间的相互作用原则上会影响它们的基本性质. 从这个假设出发, 是否能建立一个自身能精确地描述自然的自洽的理论, 只能通过实验来检验. 相关讨论可参见 Landau (1996) 和 Merzbacher (1998) 的书. 我们将这个问题先放在一边, 全力向前推进.

现在使用在福克空间的态来建立一个多粒子系统理论的框架. 首先考察没有粒子的状态

$$|0, 0, \cdots, 0, \cdots\rangle \equiv |0\rangle, \quad (3.12.15)$$

在这个态, 任何一个单粒子态上都没有粒子, 把它称为“真空态”, 归一化到 1. 接下来, 考察只有一个粒子的态, 这个粒子处于本征值为 k_i 的态

$$|0, 0, \cdots, n_i = 1, \cdots\rangle \equiv |k_i\rangle, \quad (3.12.16)$$

这是单粒子态.

现在需要构建多粒子态, 然后确认这个构建过程遵从交换对称性. 定义一个“场算符” a_i^\dagger , 它使本征值为 k_i 的态上的粒子数增加一个, 即

$$a_i^\dagger |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle \propto |n_1, n_2, \dots, n_i + 1, \dots\rangle, \quad (3.12.17)$$

其中的比例常数将使用归一化准则确定. 假设粒子产生算符 a_i^\dagger 作用于真空产生了一个正确归一化了的单粒子态, 即

$$a_i^\dagger |0\rangle = |k_i\rangle, \quad (3.12.18)$$

即

$$\begin{aligned} 1 &= \langle k_i | k_i \rangle = \langle 0 | a_i [a_i^\dagger |0\rangle] \\ &= \langle 0 | [a_i a_i^\dagger |0\rangle] = \langle 0 | a_i | k_i \rangle, \end{aligned} \quad (3.12.19)$$

它意味着

$$a_i |k_i\rangle = |0\rangle \quad (3.12.20)$$

所以 a_i 起到了消灭一个粒子的作用, 称为消灭算符. 可用下述一些假定总结一下粒子消灭算符:

$$a_i |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle \propto |n_1, n_2, \dots, n_i - 1, \dots\rangle \quad (3.12.21)$$

$$a_i |0\rangle = 0 \quad (3.12.22)$$

$$a_i |k_j\rangle = 0 \quad \text{若 } i \neq j \quad (3.12.23)$$

在这里, 一个简洁的记号可把 (3.12.20) 和 (3.12.23) 结合成

$$a_i |k_j\rangle = \delta_{ij} |0\rangle. \quad (3.12.24)$$

要完全定义场算符 a_i , 这些已经是足够的假设了, 涉及不同的下标, 还需纳入交换对称性.

置换两个粒子, 即一个换另一个的作用最容易通过下述操作看到: 把“第一个”粒子放在态 $|k_i\rangle$ 上, 接着把“第二个”粒子放在态 $|k_j\rangle$ 上, 然后与以相反的顺序占据这些态时所发生的情况相比较. 即, 对一个两粒子态我们预期

$$a_i^\dagger a_j^\dagger |0\rangle = \pm a_j^\dagger a_i^\dagger |0\rangle \quad (3.12.25)$$

其中, $+(-)$ 号是对玻色子 (费米子) 的. 把这一相同的逻辑应用于多粒子系统的粒子交换, 得到

$$a_i^\dagger a_j^\dagger - a_j^\dagger a_i^\dagger = [a_i^\dagger, a_j^\dagger] = 0 \quad \text{玻色子} \quad (3.12.26a)$$

$$a_i^\dagger a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i^\dagger = \{a_i^\dagger, a_j^\dagger\} = 0 \quad \text{费米子} \quad (3.12.26b)$$

其中, 使用了“反对易子” $\{A, B\} \equiv AB + BA$. 对这些方程简单地取共轭, 得到

$$[a_i, a_j] = 0 \quad \text{玻色子} \quad (3.12.27a)$$

$$\{a_i, a_j\} = 0 \quad \text{费米子} \quad (3.12.27b)$$

注意, 泡利不相容原理被自动地构建在这个形式体系中, 因为 (7.5.22b) 式暗示对某个单粒子态 $|k_i\rangle$, 有 $a_i^\dagger a_i^\dagger = 0$.

现在, a_i 和 a_j^\dagger 的对易关系是什么样的呢? 用 a_i 和 a_i^\dagger 先后作用于态矢量 $|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle$, 若 $n_i \neq 0$, 则得到态矢量 $|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle$ 乘以一个系数, 如果 $n_i = 0$, 则结果为 0, 也就是说, $|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle$ 是 $a_i^\dagger a_i$ 的本征矢量. 为了简洁起见, 先考虑一个 i , 并取消下标, 如果要求 $a^\dagger a$ 为粒子数算符, 即要求其在态矢量 $|n\rangle$ 上的本征值为 n , 则能够得到关于 a_i 和 a_j^\dagger 的对易关系.

先考虑玻色子情形, 定义“粒子数算符” $N = a^\dagger a$, 要求

$$N|n\rangle = a^\dagger a|n\rangle = n|n\rangle, \quad \text{即} \quad \langle n|a^\dagger a|n\rangle = n \quad (3.12.28)$$

设

$$a^\dagger|n\rangle = \alpha_n|n+1\rangle$$

并设 α_n 为正实数, 则

$$\alpha_n \langle n+1| = \langle n|a, \quad \alpha_n = \langle n|a|n+1\rangle$$

这表明,

$$a|n+1\rangle = \alpha_n|n\rangle \quad \text{或} \quad a|n\rangle = \alpha_{n-1}|n-1\rangle$$

于是, 由(3.12.28)

$$\langle n|a^\dagger a|n\rangle = \alpha_{n-1}^2 = n$$

得到

$$\alpha_n = \sqrt{n+1}$$

这样就有

$$\langle n|aa^\dagger|n\rangle = \alpha_n^2 = n+1$$

与(3.12.28)一起, 得到

$$\langle n|aa^\dagger - a^\dagger a|n\rangle = 1$$

对于任何 $|n\rangle$ 成立, 这样, 就有对易关系 $[a, a^\dagger] = 1$, 恢复下标, 有

$$[a_i, a_i^\dagger] = 1$$

对于费米子情形, $n = 0, 1$, 因 $a|0\rangle = 0, a|1\rangle = |0\rangle, a^\dagger|1\rangle = 0, a^\dagger|0\rangle = |1\rangle$, 则有

$$\langle 1|a^\dagger a|1\rangle = 1, \quad \langle 0|a^\dagger a|0\rangle = 0 \tag{3.12.29}$$

$$\langle 1|aa^\dagger|1\rangle = 0, \quad \langle 0|aa^\dagger|0\rangle = 1 \tag{3.12.30}$$

综合(3.12.29)和(3.12.30), 得到

$$\langle 1|aa^\dagger + a^\dagger a|1\rangle = \langle 0|aa^\dagger + a^\dagger a|0\rangle = 1 \tag{3.12.31}$$

这样, 就有费米子算符的对易关系 $\{a, a^\dagger\} = 1$, 恢复下标

$$\{a_i, a_i^\dagger\} = 1$$

对玻色子和费米子, 可以定义 i 态的“粒子数算符” $N_i = a_i^\dagger a_i$ 和总粒子数算符

$$N = \sum_i a_i^\dagger a_i, \tag{3.12.32}$$

它计数全同粒子的总数.

(3.12.17)和(3.12.21)具体写出来为

$$\begin{aligned} a_i^\dagger |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle &= \sqrt{n_i + 1} |n_1, n_2, \dots, n_i + 1, \dots\rangle \\ a_i |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle &= \sqrt{n_i} |n_1, n_2, \dots, n_i - 1, \dots\rangle \end{aligned} \tag{3.12.33}$$

表 3.1 在二次量子化中全同粒子的代数

玻色子	费米子
$a_i^\dagger a_j^\dagger - a_j^\dagger a_i^\dagger = [a_i^\dagger, a_j^\dagger] = 0$	$a_i^\dagger a_j + a_j^\dagger a_i = \{a_i^\dagger, a_j^\dagger\} = 0$
$a_i a_j - a_j a_i = [a_i, a_j] = 0$	$a_i a_j + a_j a_i = \{a_i, a_j\} = 0$
$a_i a_j^\dagger - a_j^\dagger a_i = [a_i, a_j^\dagger] = \delta_{ij}$	$a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i = \{a_i, a_j^\dagger\} = \delta_{ij}$

这里, 我们用很不严格的方式引入了福克空间和二次量子化表示. 从单粒子态乘积的线性组合构成满足对称要求的多粒子态空间出发, 通过正则变换, 可以变换到粒子数表示的福克空间, 而产生算符和消灭算符的代数则可以在变换过程中建立, 这样一个变换手续比较繁复, 感兴趣的同学课参考相关文献或视频课程. (例如柯善哲, 蔡建华, 《量子力学(下册)》, 田光善, 《高等量子力学讲义》和课程视频)

3.12.4 二次量子化中的动力学变量

假定单粒子态 $|k_i\rangle$ 是某个“可加的”单粒子算符 K 的本征态. 例如 K 可能是动量和动能. 这里, 可加的含义是 N 粒子的对应算符是单粒子算符之和. 在某个多粒子态

$$|\Psi\rangle = |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle, \quad (3.12.34)$$

预期多粒子算符 \mathcal{K} 的本征值是 $\sum_i n_i k_i$. 这样, 如果写出

$$\mathcal{K} = \sum_i k_i N_i = \sum_i k_i a_i^\dagger a_i \quad (3.12.35)$$

则得到自洽的结果.

现在假定确定单粒子态的基与最容易用的基不同. 例如, 我们习惯使用坐标基中的动量算符. 如果需要变换到熟悉和喜爱的基 b , 若算符 b_j^\dagger 和 b_j 在单粒子态 $|l_j\rangle$ 上产生和湮灭粒子. 使用完备性关系

$$|k_i\rangle = \sum_j |l_j\rangle \langle l_j | k_i\rangle, \quad (3.12.36)$$

即

$$a_i^\dagger |0\rangle = \sum_j b_j^\dagger |0\rangle \langle l_j | k_i\rangle$$

这样就有

$$a_i^\dagger = \sum_j b_j^\dagger \langle l_j | k_i\rangle \quad (3.12.37a)$$

它隐含着

$$a_i = \sum_j \langle k_i | l_j\rangle b_j, \quad (3.12.37b)$$

方程 (3.12.37a, 3.12.37b) 给出: 针对动力学单粒子算符, 需要对基做改变. 有

$$\begin{aligned} \mathcal{K} &= \sum_i k_i \sum_{mn} b_m^\dagger \langle l_m | k_i\rangle \langle k_i | l_n\rangle b_n \\ &= \sum_{mn} b_m^\dagger b_n \sum_i \langle l_m | k_i\rangle k_i \langle k_i | l_n\rangle \\ &= \sum_{mn} b_m^\dagger b_n \left\langle l_m \left| \left[K \sum_i |k_i\rangle \langle k_i| \right] \right| l_n \right\rangle \\ &= \sum_{mn} b_m^\dagger b_n \langle l_m | K | l_n\rangle \end{aligned} \quad (3.12.38)$$

即

$$\mathcal{K} = \sum_{mn} b_m^\dagger b_n \langle l_m | K | l_n\rangle.$$

这个普遍的形式对写出任意可加单粒子算符的二次量子化版本都是适用的. 其例子不仅包括动量和动能, 也包括单独作用于每个粒子的任意“外部”势能函数. 最重要的是粒子彼此不发生相互作用. 在玻色子的情况, 可发现只要温度足够低, 所有的粒子基本上都处于这样一个势阱的最低能级. (实验上, 这个现象称之为玻色-爱因斯坦凝聚.)

费米子有不同行为. 泡利不相容原理将强使粒子越来越多地填充势阱中的更高能级. 对于一个有大量费米子的系统, 基态总能量可能是巨大的. 这个最高填充的能级 (称为“费米能量”) 可能轻易地远大于热能 $\sim kT$. 一个经典的例子是白矮星, 一个基本上由碳原子组成的非常致密的物体. 作为一个很好的近似, 白矮星中的电子束缚在一个势阱里. 费米能级非常高, 其能量远大于几千万开尔文度 (10^7 K) 的热能.

这里的变换也可以推广到连续情形, 例如(3.12.35) 在 l 为位置空间时, 成为

$$|k_i\rangle = \int d\mathbf{x}' |\mathbf{x}'\rangle \langle \mathbf{x}'|k_i\rangle \quad (3.12.39)$$

即

$$a_i^\dagger = \int d\mathbf{x}' \psi^\dagger(\mathbf{x}') \langle \mathbf{x}'|k_i\rangle, \quad \psi^\dagger(\mathbf{x}) = \sum_i a_i^\dagger \langle k_i|\mathbf{x}\rangle$$

这也意味着

$$a_i = \int d\mathbf{x}' \psi(\mathbf{x}') \langle k_i|\mathbf{x}'\rangle, \quad \psi(\mathbf{x}) = \sum_i a_i \langle \mathbf{x}|k_i\rangle$$

由 a_i, a_i^\dagger 的对易关系, 得到, 对于玻色子

$$[\psi(\mathbf{x}), \psi(\mathbf{x}')] = \sum_i \sum_j [a_i, a_j] \langle \mathbf{x}|k_i\rangle \langle \mathbf{x}'|k_j\rangle = 0$$

同理得

$$[\psi^\dagger(\mathbf{x}), \psi^\dagger(\mathbf{x}')] = 0$$

$$\begin{aligned} [\psi(\mathbf{x}), \psi^\dagger(\mathbf{x}')] &= \sum_i \sum_j [a_i, a_j^\dagger] \langle \mathbf{x}|k_i\rangle \langle k_j|\mathbf{x}'\rangle = \sum_i \sum_j \delta_{ij} \langle \mathbf{x}|k_i\rangle \langle k_j|\mathbf{x}'\rangle \\ &= \sum_i \langle \mathbf{x}|k_i\rangle \langle k_i|\mathbf{x}'\rangle = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \end{aligned}$$

对于费米子, 同样的计算得到

$$\{\psi(\mathbf{x}), \psi(\mathbf{x}')\} = 0, \quad \{\psi^\dagger(\mathbf{x}), \psi^\dagger(\mathbf{x}')\} = 0$$

$$\{\psi(\mathbf{x}), \psi^\dagger(\mathbf{x}')\} = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$$

对于多粒子系统, 粒子间实际上不可避免地有相互作用的可能性. 这里仅仅限于二体相互作用, 再次假定一个可加的算符, 即把各个两粒子相互作用独立地相加的算符.

设对称实矩阵 V_{ij} 确定处于单粒子态 $|k_i\rangle$ 和 $|k_j\rangle$ 的两个粒子之间相互作用的本征值. 那么, 这个算符的二次量子化版本变成

$$\mathcal{V} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} N_i N_j + \frac{1}{2} \sum_i V_{ii} N_i (N_i - 1). \quad (3.12.40)$$

该式的第一项将所有两粒子相互作用加在一起, 其中 $1/2$ 的因子是必需的, 因为这个形式对于相互作用对的数目做了双重计数. 第二项计入所有处于相同态的粒子间的“自相互作用”; 每次从 n 个东西中取出两个, 有 $n(n-1)/2$ 种方法. 要求 V_{ij} 是实的确保证了 \mathcal{V} 是厄米的.

(3.12.40) 式中含有 N_i^2 的那些自能项的部分精确地描述了第一项求和中通过 $i \neq j$ 已除去的那些项. 因此, 能把它更为简洁地整合成

$$\mathcal{V} = \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} (N_i N_j - N_i \delta_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} \Pi_{ij}, \quad (3.12.41)$$

其中, $\Pi_{ij} \equiv N_i N_j - N_i \delta_{ij}$ 称为对分布算符. 进一步使用表 7.1 写出

$$\begin{aligned} \Pi_{ij} &= a_i^\dagger a_i a_j^\dagger a_j - a_i^\dagger a_i \delta_{ij} \\ &= a_i^\dagger (\delta_{ij} \pm a_j^\dagger a_i) a_j - a_i^\dagger a_i \delta_{ij} \\ &= \pm a_i^\dagger a_j^\dagger a_i a_j \end{aligned} \quad (3.12.42)$$

$$\text{或 } \Pi_{ij} = (\pm)(\pm) a_i^\dagger a_j^\dagger a_i a_j$$

其中使用了 (3.12.27a, 3.12.27b) 式反转最后两个因子的顺序. 这样能把 (3.12.40) 式重写为

$$\mathcal{V} = \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} a_i^\dagger a_j^\dagger a_j a_i. \quad (3.12.43)$$

这个产生和湮灭算符的序列—第一个粒子被湮灭, 然后另一个粒子被湮灭, 接着它们按相反的顺序被产生—被称为“正规序”. 注意, 从 (3.12.26b) 或 (3.12.27b) 式明显地看到对费米子来说, \mathcal{V} 的对角元没有贡献.

可以用 (3.12.37a, 3.12.37b) 式在不同的基中重写 (3.12.43) 式. 有

$$\mathcal{V} = \frac{1}{2} \sum_{mnpq} \langle mn | \mathcal{V} | pq \rangle b_m^\dagger b_n^\dagger b_q b_p, \quad (3.12.44)$$

其中

$$\langle mn | \mathcal{V} | pq \rangle \equiv \sum_{ij} V_{ij} \langle l_m | k_i \rangle \langle k_i | l_p \rangle \langle l_n | k_j \rangle \langle k_j | l_q \rangle. \quad (3.12.45)$$

这个结果使我们对这种形式体系的物理意义有了一些深入的了解. 例如, 假定 $|k_i\rangle$ 是坐标基的态 $|\mathbf{x}\rangle$, 而 $|l_i\rangle$ 是动量基的态 $|\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}\rangle$. 那么 V_{ij} 将表示一个位于 \mathbf{x} 而另一个位于 \mathbf{x}' 的两个粒子间的相互作用.

一个自然的例子是一群粒子, 其中每个粒子具有电荷 $q = -e$, 在这个情况下可写出,

$$V_{ij} \rightarrow V(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \quad (3.12.46)$$

和

$$\sum_{ij} \rightarrow \int d^3x \int d^3x', \quad (3.12.47)$$

但粒子间的任何相互作用都将用相同的方法处理. 因此, 物理量 $\langle mn|V|pq\rangle$ 代表一个动量空间版的相互作用, 这里 m 和 p 是对一个粒子, n 和 q 是对另一个粒子. (很容易证明 $\langle mn|V|pq\rangle = \langle nm|V|qp\rangle$, 但只在一边进行交换而在另一边不进行交换, 其结果将依赖于粒子是玻色子还是费米子.) (3.12.45)式中的四个内积导致了一个因子

$$e^{i(\mathbf{k}_m - \mathbf{k}_p) \cdot \mathbf{x} + i(\mathbf{k}_n - \mathbf{k}_q) \cdot \mathbf{x}'}$$

对 (3.12.46) 式积分之后, 它导致了一个动量守恒的 δ 函数.

3.12.5 例：电子气的二次量子化哈密顿量

对本节讨论过的原理, 一个极好例子是简并电子气. 这是通过彼此之间的库仑斥力相互作用的大量的电子, 束缚在一些带正电的背景介质中. 物理例子包括高温等离子体, 甚至在一定的近似下的大部分金属.

这个问题在 Fetter 和 Walecka (2003a) 专著的第 1 章第 3 节已经彻底地处理过, 有兴趣的读者可参见原始文献以充实细节.

这个例题的任务是写出 N 个电子系统的哈密顿量

$$H = H_{\text{el}} + H_{\text{b}} + H_{\text{el-b}} \quad (3.12.48)$$

的二次量子化形式. 电子本身之间按照

$$H_{\text{el}} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^{-\mu|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|}}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} \quad (3.12.49)$$

相互作用, 这里使用了一个“屏蔽的”库仑势, 但在结束计算之前将令 $\mu \rightarrow 0$. 正电背景的能量是

$$H_{\text{b}} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3x' \int d^3x'' \rho(\mathbf{x}') \rho(\mathbf{x}'') \frac{e^{-\mu|\mathbf{x}' - \mathbf{x}''|}}{|\mathbf{x}' - \mathbf{x}''|} \quad (3.12.50)$$

其中 $\rho(\mathbf{x})$ 是在背景粒子处的粒子数密度. 将假定, 对一个体积为 $V = L^3$ 的系统, 有一个 $\rho(\mathbf{x}) = N/V$ 的均匀背景 (Jellium Model, 凝胶模型). 那么, 转换成变量 $\mathbf{x} \equiv \mathbf{x}' - \mathbf{x}''$, 则 (3.12.50) 式变成

$$H_{\text{b}} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{N}{V}\right)^2 \int d^3x' \int d^3x \frac{e^{-\mu|x|}}{|x|} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{N^2}{V} \frac{4\pi}{\mu^2} \quad (3.12.51)$$

这样, H_b 对能量的贡献只是一个可加的常数. 正如马上就要看到的, 当 $\mu \rightarrow 0$ 时这个常数无限增长的这一事实将不是一个问题. 电子与这个常数背景的相互作用是

$$\begin{aligned} H_{\text{el-b}} &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \int d^3x \rho(\mathbf{x}) \frac{e^{-\mu|\mathbf{x}-\mathbf{x}_i|}}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}_i|} \\ &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{N}{V} \sum_i \int d^3x \frac{e^{-\mu|\mathbf{x}-\mathbf{x}_i|}}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}_i|} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{N^2}{V} \frac{4\pi}{\mu^2} \end{aligned} \quad (3.12.52)$$

因此, (3.12.48) 式变成

$$H = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{N^2}{V} \frac{4\pi}{\mu^2} + \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^{-\mu|\mathbf{x}_i-\mathbf{x}_j|}}{|\mathbf{x}_i-\mathbf{x}_j|}. \quad (3.12.53)$$

这个方程中的第一项只是一个数. 第二项是个单体算符, 将用动量空间二次量子化的算符简单地表示. 第三项是一个两体算符, 它将需要更多一些的工作才能把它写成二次量子化的形式.

把 (3.12.53) 式中的动能项写出来就是要重写 (3.12.38) 式, 那里的 \mathcal{K} 就是动量算符 \mathbf{p} , 而 $|l_n\rangle$ 就是动量基的态. 单粒子态用 $i = \{\mathbf{k}, \lambda\}$ 描述, 其中 $\lambda = \pm$ 表示电子自旋. 我们知道

$$\langle \mathbf{k}' \lambda' | \mathbf{p} | \mathbf{k} \lambda \rangle = \hbar \mathbf{k} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\lambda\lambda'} \quad (3.12.54)$$

所以有

$$\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \Rightarrow \mathcal{K} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda}. \quad (3.12.55)$$

现在, 使用 (3.12.44) 式和 (3.12.45) 式把 (3.12.53) 式中势能项写成二次量子化形式. 注意到 (3.12.46) 式和 (3.12.47) 式, 有

$$\mathcal{V} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_1 \lambda_1} \sum_{\mathbf{k}_2 \lambda_2} \sum_{\mathbf{k}_3 \lambda_3} \sum_{\mathbf{k}_4 \lambda_4} \langle \mathbf{k}_1 \lambda_1 \mathbf{k}_2 \lambda_2 | V | \mathbf{k}_3 \lambda_3 \mathbf{k}_4 \lambda_4 \rangle a_{\mathbf{k}_1 \lambda_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_2 \lambda_2}^\dagger a_{\mathbf{k}_4 \lambda_4} a_{\mathbf{k}_3 \lambda_3}, \quad (3.12.56)$$

其中

$$\begin{aligned} &\langle \mathbf{k}_1 \lambda_1 \mathbf{k}_2 \lambda_2 | V | \mathbf{k}_3 \lambda_3 \mathbf{k}_4 \lambda_4 \rangle \\ &= \int d^3x' \int d^3x'' V(\mathbf{x}', \mathbf{x}'') \langle \mathbf{k}_1 \lambda_1 | \mathbf{x}' \rangle \langle \mathbf{x}' | \mathbf{k}_3 \lambda_3 \rangle \langle \mathbf{k}_2 \lambda_2 | \mathbf{x}'' \rangle \langle \mathbf{x}'' | \mathbf{k}_4 \lambda_4 \rangle \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 V^2} \int d^3x' \int d^3x'' \frac{e^{-\mu|\mathbf{x}'-\mathbf{x}''|}}{|\mathbf{x}'-\mathbf{x}''|} e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{x}'} \chi_{\lambda_1}^\dagger e^{i\mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{x}'} \chi_{\lambda_3} e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{x}''} \chi_{\lambda_2}^\dagger e^{i\mathbf{k}_4 \cdot \mathbf{x}''} \chi_{\lambda_4} \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 V^2} \int d^3x \int d^3y \frac{e^{-\mu y}}{y} e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{x}'} \delta_{\lambda_1 \lambda_3} e^{i\mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{x}'} e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{x}''} \delta_{\lambda_2 \lambda_4} e^{i\mathbf{k}_4 \cdot \mathbf{x}''} \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 V^2} \delta_{\lambda_1 \lambda_4} \delta_{\lambda_2 \lambda_3} \int d^3x e^{-i(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4) \cdot \mathbf{x}} \int d^3y \frac{e^{-\mu y}}{y} e^{-i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_3) \cdot \mathbf{y}} \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 V} \delta_{\lambda_1 \lambda_4} \delta_{\lambda_2 \lambda_3} \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4} \int d^3y \frac{e^{-\mu y}}{y} e^{-i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_3) \cdot \mathbf{y}} \end{aligned} \quad (3.12.57)$$

运用了变量替换 $\mathbf{x} = \mathbf{x}''$ 和 $\mathbf{y} = \mathbf{x}' - \mathbf{x}''$. 最后定义动量转移 $\mathbf{q} \equiv \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_3$ 并且发现

$$\langle \mathbf{k}_1 \lambda_1 \mathbf{k}_2 \lambda_2 | V | \mathbf{k}_3 \lambda_3 \mathbf{k}_4 \lambda_4 \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 V} \delta_{\lambda_1 \lambda_4} \delta_{\lambda_2 \lambda_3} \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4} \frac{4\pi}{q^2 + \mu^2} \quad (3.12.58)$$

自旋中的克罗内克 δ 符号确保了自旋不会被这种相互作用翻转, 这是我们所期待的, 因为相互作用与自旋无关. 在波数中的克罗内克 δ 确保了动量守恒. 这样, 使用自旋守恒的克罗内克 δ 约化求和之后, (3.12.56) 式就变成

$$v = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 V} \sum_{\mathbf{k}_1 \lambda_1} \sum_{\mathbf{k}_2 \lambda_2} \sum_{\mathbf{k}_3} \sum_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4} \frac{4\pi}{q^2 + \mu^2} a_{\mathbf{k}_1 \lambda_1}^+ a_{\mathbf{k}_2 \lambda_2}^+ a_{\mathbf{k}_4 \lambda_2} a_{\mathbf{k}_3 \lambda_1}. \quad (3.12.59)$$

如果重新定义 $\mathbf{k}_3 \equiv \mathbf{k}$ 和 $\mathbf{k}_4 \equiv \mathbf{p}$, 则 (3.12.59) 式的一个重要特性就更明显了. 那时, (3.12.59) 式中 $\mathbf{q} = 0$ 的项变成

$$\begin{aligned} & \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 V} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{p}} \sum_{\lambda_1 \lambda_2} \frac{4\pi}{\mu^2} a_{\mathbf{k}\lambda_1}^+ a_{\mathbf{p}\lambda_2}^+ a_{\mathbf{p}\lambda_2} a_{\mathbf{k}\lambda_1} \\ &= \frac{e^2}{2\epsilon_0 V \mu^2} \sum_{\mathbf{k}\lambda_1} \sum_{\mathbf{p}\lambda_2} a_{\mathbf{k}\lambda_1}^+ a_{\mathbf{k}\lambda_1} \left(a_{\mathbf{p}\lambda_2}^+ a_{\mathbf{p}\lambda_2} - \delta_{\mathbf{k}\mathbf{p}} \delta_{\lambda_1 \lambda_2} \right) \\ &= \frac{e^2}{2\epsilon_0 V \mu^2} (N^2 - N) \end{aligned} \quad (3.12.60)$$

其中用到了费米子的反对易关系和粒子数算符的定义. 这个关系式中的第一项正好抵消了 (3.12.53) 式中的第一项. 第二项表示每粒子的能量为 $-2\pi e^2 / \mu^2 V$, 但这个能量在 $V = L^3 \rightarrow \infty$ 极限同时一直保持 $\mu \gg 1/L$ 时将为零. 这样 $\mathbf{q} = 0$ 的项没有贡献, 它们抵消了哈密顿量中迅速发散的项. 的确, 这最终允许设置屏蔽参数 $\mu = 0$, 并且把二次量子化的哈密顿量写成

$$H = H_0 + H_1, \quad (3.12.61a)$$

其中

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} a_{\mathbf{k}\lambda}^+ a_{\mathbf{k}\lambda} \quad (3.12.61b)$$

和

$$H_1 = \frac{e^2}{2\epsilon_0 V} \sum'_{\mathbf{k}\mathbf{p}\mathbf{q}} \sum_{\lambda_1 \lambda_2} \frac{1}{q^2} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \lambda_1}^+ a_{\mathbf{p}-\mathbf{q}, \lambda_2}^+ a_{\mathbf{p}\lambda_2} a_{\mathbf{k}\lambda_1}, \quad (3.12.61c)$$

其中, 记号 \sum' 表示 $\mathbf{q} = 0$ 的项被忽略掉了. 注意, 在取的极限下, 隐含地假设了一个有限的密度 $n = N/V$.

(3.12.61a) 是研究固体中电子问题的出发点之一. 求它的本征值是一个极端困难的问题, 尽管可能有解. 在一些特殊的近似下, 基于格林函数理论, 发展了一系列求解方法, 参见相关专著. (例如 Fetter 等的书, 或蔡建华等《量子统计的格林函数理论》)

在坐标空间, (3.12.61a) 可以写成

$$H = \sum_{\lambda} \int d\mathbf{x} \psi_{\lambda}^{\dagger}(\mathbf{x}) \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} \psi_{\lambda}(\mathbf{x}) + \frac{1}{2} \sum_{\lambda_1 \lambda_2} \int d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \psi_{\lambda_1}^{\dagger}(\mathbf{x}) \psi_{\lambda_2}^{\dagger}(\mathbf{x}') \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \psi_{\lambda_2}(\mathbf{x}') \psi_{\lambda_1}(\mathbf{x})$$

这一写法还没有扣除其中的发散项, 实际计算时, 可以在合适的地方做减除操作. 上式中的第一项可以加入外势能项 $V(\mathbf{x})$, 这只要把 $\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m}$ 换成 $\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{x})$. 第二项中的 $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}$ 可以换成任何二体作用项.

3.13 习题

1. 简谐振子的哈密顿量是

$$H = \hbar\omega \left(a^{\dagger} a + \frac{1}{2} \right)$$

其中 $[a, a^{\dagger}] = 1$, 计算其配分函数, 自由能, 熵, 热容量.

2. 黑体辐射

- (a). 波矢 \mathbf{k} 的电磁波模的频率 $\omega_{\mathbf{k}} = ck$. 在体积为 V 的容器中有 $\frac{2Vd^3k}{(2\pi)^3}$ 个这种模式存在于给定波矢附近 d^3k 的区域中. 系统的哈密顿量为 $\sum \hbar\omega_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}}$, 其中 $n_{\mathbf{k}}$ 为波矢 \mathbf{k} 对应模式中的激发的光子数. 证明空腔电磁辐射的亥姆霍兹自由能为

$$F = \frac{V k_B T}{(\pi^2 c^3)} \int_0^{\infty} \omega^2 d\omega \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega})$$

- (b). 通过比较关于压强 $P = -\partial F / \partial V$ 和内能 $E = \partial(\beta F) / \partial \beta$ 的表达式, 证明

$$PV = \frac{E}{3}$$

3. 黑体辐射的能量密度分布为

$$u(\omega, T) = \frac{1}{V} \hbar \omega D(\omega) \bar{n}(\omega) = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

试证明对所有频率求和的能量密度为

$$u(T) = \sigma T^4$$

试计算 σ 的数值.

4. 试证明, 在巨正则系综, 能够给出相同 $\langle H \rangle$ 和 $\langle N \rangle$ 的所有密度算符中, 巨正则分布给出的熵 $S = -k \text{Tr} \rho \ln \rho$ 为极大.

5. 双原子分子的转动能级为 (I 是双原子分子的转动惯量)

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I}l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

对应的简并度是 $2l+1$. 令 $T_r = \frac{\hbar^2}{2Ik}$ 为转动的特征温度, $T_v = \frac{\hbar\omega}{k}$ 为振动的特征温度. 试计算三种情形

$$(i) \quad T \ll T_r = \hbar^2/(2Ik) \ll \hbar\omega_v/k = T_v$$

$$(ii) \quad T_r \ll T \ll T_v$$

$$(iii) \quad T_r \ll T_v \ll T$$

的转动配分函数, 并由此计算热容量.

在求解第二种情形时可能用到欧拉求和公式:

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) = \int_0^{\infty} dx f(x) + \frac{1}{2}f(0) - \frac{1}{12}f'(0) + \frac{1}{720}f^{(3)}(0) + \dots$$

6. 双原子分子的振动和转动之间有耦合, 其能级可以写成

$$E_{n,l} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2}{2I}l(l+1) + \alpha l(l+1) \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

其中 $\hbar\omega \ll \frac{\hbar^2}{2I} \ll \alpha$. 试对于 $kT \ll \frac{\hbar^2}{2I}$ 和 $\hbar\omega > kT \gg \frac{\hbar^2}{2I}$ 两种情况计算其内能和热容量.

7. * 试分析密度矩阵非对角元的物理含义.
8. * 同核原子双原子分子在交换两个原子核时有全同粒子的对称性, 除氢分子外, 因其他分子的转动特征温度 T_r 均很小, 故量子效应并不重要. 氢分子的转动特征温度为 85.4K, 其量子效应非常明显. 1, 计算氢分子气体的平衡热容量与温度的关系. 2, 平衡热容量与实验结果不符, 试分析其原因并给出解决方案.
9. 简谐振子的哈密顿量是

$$H = \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right)$$

其中 $[a, a^\dagger] = 1$, 计算其配分函数, 自由能, 熵, 热容量.

10. 定义:

$$g_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^{\infty} \frac{x^{n-1} dx}{z^{-1}e^x - 1}, \quad 0 \leq z \leq 1$$

其中 $\Gamma(n)$ 为伽马函数, 研究在 $z \ll 1$ 和 $z \rightarrow 1$ 时 $g_n(z)$ 的行为, 通过数值计算, 做出 $g_{1/2}$, g_1 , $g_{3/2}$, g_{15} 的图.

11. 定义

$$f_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty \frac{x^{n-1} dx}{z^{-1}e^x + 1}, \quad 0 \leq z \leq \infty$$

其中 $\Gamma(n)$ 为伽马函数, 研究在 $z \ll 1$ 和 $z \gg 1$ 时 $f_n(z)$ 的行为, 通过数值计算, 做出 $f_{1/2}$, f_1 , $f_{3/2}$ 的图.

12. 光子气体是质量为 0 的玻色气体的特殊情况, 其能量与动量的关系为 $\varepsilon = \hbar\omega = \hbar ck$. 光子数不守恒, 从而其化学势为 0. 写出光子气体的亥姆霍兹自由能 F , 内能 E 的积分表示式并证明

$$PV = \frac{E}{3}$$

光子气体会发生玻色-爱因斯坦凝聚吗? 为什么?

光子气体的化学势为 0, 逸度 $z = 1$, 由玻色气体的广势函数的公式

13. * 试证明二维玻色气体没有玻色-爱因斯坦凝聚.

14. * 试由巨正则分布推出费米气体和玻色气体每个状态上粒子数的相对涨落.

15. 计算在玻色气体的等温线方程和热容量随温度的变化, 由此推断玻色-爱因斯坦凝聚的相变性质 (相变级数). (此题在考试时以纸质形式提交)

16. * 由费米气体和玻色气体的巨势函数求出其熵, 试证明熵可以写为

$$S^F = -k \sum_i \langle n_i \rangle \ln \langle n_i \rangle - k \sum_i (1 - \langle n_i \rangle) \ln(1 - \langle n_i \rangle)$$

$$S^B = -k \sum_i \langle n_i \rangle \ln \langle n_i \rangle + k \sum_i (1 + \langle n_i \rangle) \ln(1 + \langle n_i \rangle)$$

17. 由上题的熵的表达式, 证明熵可以写成

$$S = k \ln W_{F_{\max}}$$

这里 $W_{F_{\max}}$ 是费米系统微观状态数的极大值.

18. 仿照费米气体的讨论, 通过玻色气体的平均能量导出熵的表达式, 并证明熵就是微观状态数的极大值的对数乘以玻耳兹曼常数.

19. 在高温极限下, 计算理想费米气体和理想玻色气体的物态方程, 展开到密度的二次项.

20. 计算经典理想气体的化学势并考察其正负.

21. 由费米气体和玻色气体的巨势函数出发, 证明: 对于非相对论粒子, 即

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$$

有

$$PV = \frac{2}{3} \langle E \rangle$$

对于极端相对论粒子, 即

$$\varepsilon = cp$$

有

$$PV = \frac{1}{3} \langle E \rangle$$

22. 计算玻色气体的玻色-爱因斯坦凝聚温度, 并计算在温度低于凝聚温度时, 最低能级的粒子数与温度的关系.
23. 试计算绝对零度时理想费米气体的内能和压强.
24. 推导泡利顺磁性的磁化率并求出高温和低温极限下的结果.
25. * 计算高温极限下郎道抗磁性的磁化率.
26. 由巨正则分布求费米气体和玻色气体每个单粒子状态的平均占据数 $\langle n_i \rangle$.

27. 计算如下积分

$$\int_0^{\infty} \frac{x}{e^x + 1} dx$$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

28. 定义:

$$g_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^{\infty} \frac{x^{n-1} dx}{z^{-1} e^x - 1}, \quad 0 \leq z \leq 1$$

其中 $\Gamma(n)$ 为伽马函数, 研究在 $z \ll 1$ 和 $z \rightarrow 1$ 时 $g_n(z)$ 的行为, 通过数值计算, 做出 $g_{1/2}$, g_1 , $g_{3/2}$, g_{15} 的图.

29. * 定义

$$f_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^{\infty} \frac{x^{n-1} dx}{z^{-1} e^x + 1}, \quad 0 \leq z \leq \infty$$

其中 $\Gamma(n)$ 为伽马函数, 研究在 $z \ll 1$ 和 $z \gg 1$ 时 $f_n(z)$ 的行为, 通过数值计算, 做出 $f_{1/2}$, f_1 , $f_{3/2}$ 的图.

30. 白矮星对抗引力坍缩的稳定性

从能量的角度看, 由引力结合在一起的物体总会压缩到尽可能致密的状态. 可将恒星视为由 N 质子和 N 电子组成, 否则库伦斥力会克服引力作用从而使之瓦解. 不妨进一步假设恒星中还有与质子相同数目的中子. 在地球上, 引力所带来的压强不足以克服原子与分子间的短程斥力. 在太阳中, 物质并不是以原子和分子的方式存在, 但因为太阳仍在燃烧, 可以靠辐射压强来阻碍其坍缩. 下面考虑一个已经燃尽的星体如白矮星. 假设星体温度远远低于电子的费米温度, 从而可将电子视为温度为零的费米气体. 而质子和中子由于质量太大, 它们的动能比电子动能小得多.

- (a). 如果把电子气体看成是非相对论性的, 且电子质量为 m_e , 记恒星半径为 R , 证明恒星中电子动能为

$$E_{kin} = \frac{3\hbar^2}{10m_e} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{N^{\frac{5}{3}}}{R^2}$$

- (b). 重力势能由质子和中子决定, 记核子的质量为 m_N . 假设恒星内部质量密度近似为常数. 证明, 若质子数 n 等于中子数则重力势能为

$$E_{pot} = -\frac{12}{5} m_N^2 G \frac{N^2}{R}$$

其中 G 为引力常数 ($6.67 \times 10^{-11} \text{Nm}^2/\text{kg}^2$).

- (c). 对于质量等于太阳质量 ($1.99 \times 10^{30} \text{kg}$) 的白矮星, 求使得其动能和势能之和最小的半径值, 以太阳半径 ($6.96 \times 10^8 \text{m}$) 为单位.
- (d). 当恒星密度很大时, 电子的费米速度可与光速相比拟, 这时必须使用相对论能量动量关系

$$\varepsilon(p) = \sqrt{m_e^2 c^4 + p^2 c^2} - m_e c^2 \quad (2.107)$$

很容易看出, 在极端相对论条件下 ($\varepsilon = cp$), 电子动能正比于 $N^{3/4}/R$, 即对 R 的依赖关系与势能相同. 因为当 N 很大时, $N^2 \gg N^{4/3}$, 所以对于质量足够大的恒星, 势能将占主导地位, 恒星将会坍缩. 证明坍缩的临界值 N 为

$$N_{crit} = \left(\frac{5\hbar c}{36\pi m_N^2 G}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^2$$

代入相应的常数发现该粒子数对应约 1.71 倍太阳质量.

- (e). 用相对论公式 (2.107) 数值计算动能的大小并分别画出 $N = 0.9, 1.0, 1.1N_{crit}$ 时总能量作为 R 的函数的图像, 能量单位取 $E_0 = Nm_e c^2$.

31. 设系统的哈密顿量可以写为

$$H = H_0 + \lambda H_1$$

试求出自由能 F 用 λ 展开的表达式到 λ^2 和内能的展开式到 λ 项.

32. 双原子分子的振动和转动之间有耦合, 其能级可以写成

$$E_{n,l} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) + \alpha l(l+1) \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

其中 $\hbar\omega \ll \frac{\hbar^2}{2I} \ll \alpha$. 试对于 $kT \ll \frac{\hbar^2}{2I}$ 和 $\hbar\omega > kT \gg \frac{\hbar^2}{2I}$ 两种情况计算其内能和热容量.

33. 利用巨正则系综计算非相对论粒子系统和极端相对论粒子系统的化学势 $\mu(T, P)$.

第四章 Ising 模型, 平均场理论

4.1 伊辛模型, 一维精确解

在 Gibbs 建立起统计力学的系综理论之后, 实际上能够精确算出配分函数的, 只有理想气体模型。理想气体模型中完全忽略了分子之间的相互作用, 其性质非常简单。相变是宏观物体中普遍存在的物态变化, 一个自然的问题是, 统计力学能否描述相变? 相变对应的是物体性质的突变或发散, 如体积的突变, 熵的突变, 热容量的发散, 压缩率的发散等等, 这表明这些物理参数在相变点具有奇异性。统计力学作为一个描述宏观物体的理论, 应该能够给出这种奇异性。另一方面, 配分函数是对 e 指数函数的积分, e 指数函数是一个性质非常好的函数 (在除无穷原点外的整个复平面上解析), 积分通常会使得函数的行为变好, 而所有的热力学量都可由对于配分函数的对数求导得到, 虽然取对数和求导都会暴露出奇异性, 但是很难想象如 e 指数函数这样的好函数经过积分后会包含有奇异性。所以, 似乎有非常正当的理由怀疑统计力学能描述相变。为了证明统计力学能够描述相变, 需要研究有相互作用的系统。实际物质的相互作用过于复杂, 精确求解完全不现实。1920 年, 德国 Lenz 教授提出了一个简单的相互作用模型, 交其学生 Ising 做博士论文, 希望通过这个模型的求解来获得统计力学能否描述相变的答案。

1925 年, Ising 发表了其结果, 他求解了一维情形, 发现没有相变, Ising 由此并通过一些论证, 认为二维和三维情形也没有相变。由此结果, 似乎可以推断统计物理不能描述相变。此后, 这个模型被称为 Ising 模型。Heisenberg 考虑到 Ising 模型是经典模型, 提出了一个与 Ising 模型对应的量子模型, 这个模型称为海森堡模型, 但海森堡模型在当时无法精确求解, 也就无法判断是否可以描述相变。1944 年, Onsager 解出了二维无外场的 Ising 模型, 发现存在相变。Onsager 的解确切无疑地证明了统计力学能够描述相变, 同时也指出了奇异性来自热力学极限, 即系统的尺寸 (这里是格点数 N) 趋向于无穷。事实上, 在此之前, Peierls 等就已经证明了二维及以上的 Ising 模型有相变, 对于二维情形, 通过对配分函数做变换, Kramers 和 Wannier 得到了相变温度的精确值。现在, Ising 模型在多个领域有重要应用, 如单轴铁磁-顺磁相变, 气-液相变、二元溶液、有序-无序相变等等。

Ising 模型定义在格点上. 对于一个给定的格子, 在每个格点 i 上赋予一个变量 s_i , s_i 只能取 ± 1 两个值. 假定只有最近邻的格点之间有相互作用, 相互作用为两个格点的变量 s_i 之积乘以一个常数. 这里, 在物理上, 设想每个格点有一个小磁矩, 磁矩可以取两个值 $\pm \mu_B$, μ_B 为玻尔磁子, 选为磁矩单位. 在这个语言下, s_i 可称为自旋, $s_i = 1$ 对应于自旋向上, $s_i = -1$ 对应于自旋向下. 若对系统加一外磁场 B , 格点变量 s_i 与外场的相互作用是 $-\mu_B B s_i$, 这样, Ising 模型的哈密顿量是

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} s_i \cdot s_j - \mu_B B \sum_{i=1}^N s_i$$

式中 $\langle ij \rangle$ 表示对于近邻对 ij 的求和. 令 $h = \mu_B B$, 则

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} s_i \cdot s_j - h \sum_{i=1}^N s_i$$

系统的配分函数是

$$Z_C(T, h) = \sum_{s_1=\pm 1} \cdots \sum_{s_N=\pm 1} e^{-H/kT} = \sum_{\{s_i\}} e^{-H/kT}$$

系统的吉布斯自由能为

$$G(T, h) = -kT \ln Z_C(T, h)$$

焓是

$$H = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) = \frac{\partial \beta G}{\partial \beta}$$

热容量

$$C_h = \frac{\partial H}{\partial T} = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}$$

磁矩 (以 μ_B 为单位)

$$M = -\frac{\partial G}{\partial h}$$

在一维情形下, 设想有 N 个格点, 使用周期性边界条件, $s_1 = s_{N+1}$, 哈密顿量可以写成

$$H = -J \sum_{i=1}^N s_i s_{i+1} - h \sum_{i=1}^N s_i$$

配分函数为

$$Z_C = \sum_{\text{所有状态}} e^{-\beta H} = \sum_{s_1=\pm 1, s_2=\pm 1, \dots, s_N=\pm 1} e^{\sum_{i=1}^N \beta J s_i s_{i+1} + \beta h s_i}$$

定义一个 2×2 矩阵 Λ , 称为转移矩阵 (Transfer Matrix), 其矩阵元为

$$\Lambda_{ss'} = e^{\beta J s s' + \beta h s}$$

即

$$\Lambda = \begin{bmatrix} e^{\beta J + \beta h} & e^{-\beta J + \beta h} \\ e^{-\beta J - \beta h} & e^{\beta J - \beta h} \end{bmatrix}$$

则配分函数可以写为

$$Z_C = \sum_{s_1, s_2, \dots, s_N} \Lambda_{s_1 s_2} \Lambda_{s_2 s_3} \cdots \Lambda_{s_{N-1} s_N} \Lambda_{s_N s_1} = \sum_{s_1} (\Lambda^N)_{s_1 s_1} = \text{Tr}(\Lambda^N)$$

矩阵的迹在相似变换下不变, 因此, 如果矩阵 Λ 的本征值是 λ_1, λ_2 , 那么

$$Z_C = \text{Tr}(\Lambda^N) = \lambda_1^N + \lambda_2^N$$

设 $\lambda_1 > \lambda_2$, 吉布斯自由能是

$$F = -kT \ln Z_C = -NkT \left(\ln \lambda_1 + \ln \left(1 + \frac{\lambda_2^N}{\lambda_1^N} \right) \right)$$

因 $N \gg 1$, $\frac{\lambda_2^N}{\lambda_1^N} \rightarrow 0$, 于是

$$G = -NkT \ln \lambda_1$$

由此得到结论, 自由能由转移矩阵的最大本征值决定.

现在计算转移矩阵的本征值, 由本征方程

$$\det(\Lambda - \lambda I) = 0$$

$$\begin{vmatrix} e^{\beta J + \beta h} - \lambda & e^{-\beta J + \beta h} \\ e^{-\beta J - \beta h} & e^{\beta J - \beta h} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$\lambda^2 - 2e^{\beta J} \cosh(\beta h) \lambda - e^{-2\beta J} = 0$$

其解为

$$\lambda = \frac{1}{2} \left(2e^{\beta J} \cosh(\beta h) \pm (4e^{2\beta J} \cosh^2(\beta h) + 4e^{-2\beta J})^{1/2} \right)$$

化简, 得到最大本征值

$$\lambda_1 = e^{\beta J} \cosh(\beta h) + (e^{-2\beta J} + e^{2\beta J} \sinh^2(\beta h))^{1/2}$$

系统的磁矩为

$$M = -\frac{\partial G}{\partial h} = N \frac{\sinh(\beta h)}{(e^{-4\beta J} + \sinh^2(\beta h))^{1/2}}$$

如果自旋之间没有相互作用, $J = 0$, 则

$$M = N \tanh(\beta h)$$

这是自旋模型下顺磁体的磁矩公式.

当外场为 $h \rightarrow 0$ 时, $M \rightarrow 0$, 系统没有自发磁化. 由此可见, 一维伊辛模型没有相变.

4.2 伊辛模型, 外斯平均场近似

对于三维伊辛模型, 目前还没有找到精确解, 也不清楚是否有精确解. 这一节用外斯 (Weiss) 平均场近似来求解一般情况下的伊辛模型. 考虑 $s_i s_j$, 设 $\langle s_i \rangle = m$, 则 s_i 可以写成

$$s_i = m + (s_i - m)$$

设想 $s_i - m$ 为一小量, 于是, 略去这个量的平方项后得到

$$s_i s_j = -m^2 + m s_i + m s_j$$

对于一个给定的格点, 若格点的近邻数是 q , 格点数为 N , 则所有的近邻对有 $\frac{qN}{2}$ 个, 于是

$$\sum_{\langle ij \rangle} m^2 = \frac{qN}{2} m^2$$

对 $m s_i$ 的求和, 先固定格点 i , 对其近邻求和, 等于其乘以 q , 再对 i 求和, 得到 $\sum_{\langle ij \rangle} s_i = q \sum_i s_i$, 但这样计算的结果, 每个近邻对被计算了两次, 所以结果还要除以 2, 注意到 $m s_j$ 一项可以做完全相同的处理并得到完全相同的结果, 所以

$$\sum_{\langle ij \rangle} m(s_i + s_j) = qm \sum_i s_i$$

这样, 伊辛模型的哈密顿量就近似为

$$H = \frac{qJN}{2} m^2 - qJm \sum_i s_i - h \sum_i s_i$$

令

$$h' = h + qJm$$

为有效场, 则伊辛模型成为独立磁矩在外加有效场 h' 作用下的问题, 这个问题的配分函数可以立即得到, 但有效场中包含 m , 这是 s_i 的平均值, 需要自洽求解, 配分函数为

$$Z_C = \sum_{\{s_i = \pm 1\}} e^{-\beta H} = e^{-\frac{\beta qJN}{2} m^2} 2^N \cosh^N(\beta h')$$

由正则分布, 可求得

$$m = \langle s_i \rangle = \frac{1}{Z_C} \sum_{\{s_i = \pm 1\}} s_i e^{-\beta H} = \frac{1}{\beta N} \frac{\partial \ln Z_C}{\partial h}$$

即

$$m = \tanh(\beta h') \quad (4.2.1)$$

这就是决定 m 的自洽方程.

由配分函数可以得到自由能. 注意这里给定的变量是温度 T 和磁场 h , 对应的为吉布斯自由能 $G(T, h)$, 定义平均每个格点的吉布斯自由能为 $g(T, h) = \frac{G(T, h)}{N}$, 则

$$g(T, h) = -\frac{kT}{N} \ln Z_C = \frac{qJ}{2} m^2 - kT \ln \cosh(\beta h') - kT \ln 2 \quad (4.2.2)$$

上式中的 m , 应由(4.2.1)解出的 m 代入, 以便得到 (T, h) 的函数.

通过勒让德变换, 可以得到以 (T, m) 为变量的函数, 自由能密度 $f(T, m)$, 有

$$f(T, m) = g(T, h) + mh$$

即

$$f(T, m) = \frac{qJ}{2} m^2 - kT \ln \cosh(\beta h') - kT \ln 2 + mh$$

在上式中, h 应由(4.2.1)中的 h 和 m 的关系代入. 事实上, 由(4.2.1), 可以得到,

$$h = kT \operatorname{arctanh} m - qJm = \frac{1}{2} kT \ln \frac{1+m}{1-m} - qJm$$

代入 f 的表示式, 得到

$$\begin{aligned} f(T, m) &= -\frac{qJ}{2} m^2 + \frac{1}{2} kT \ln(1-m^2) - kT \ln 2 + \frac{1}{2} kT m \ln \frac{1+m}{1-m} \\ &= -\frac{qJ}{2} m^2 + kT \left[\frac{1+m}{2} \ln \left(\frac{1+m}{2} \right) + \frac{1-m}{2} \ln \left(\frac{1-m}{2} \right) \right] \end{aligned} \quad (4.2.3)$$

由 g 和 f 的表示式, 可以验证如下的热力学关系均给出方程(4.2.1),

$$m = -\frac{\partial g}{\partial h}, \quad h = \frac{\partial f}{\partial m}$$

另一方面, 在给定 T 和 h 时, 可以视 m 为(4.2.2)的一个内部参数, 由热力学平衡条件, 对于给定 T 和 h 的系统, 平衡时 $G(T, h)$ 为极小, 通过调整参数 m , 使 g 为极小, 就能得到确定 m 的方程. 这样, 在平衡时就有

$$\frac{\partial g}{\partial m} = 0, \quad \frac{\partial^2 g}{\partial m^2} > 0$$

对(4.2.2)求导数得到,

$$\begin{aligned}\frac{\partial g}{\partial m} &= qJm - qJ \tanh(\beta(qJm + h)) \\ \frac{\partial^2 g}{\partial m^2} &= qJ - qJ \frac{\beta qJ}{\cosh^2(\beta(qJm + h))}\end{aligned}$$

由一阶导数为 0, 得到方程(4.2.1). 而二阶导数则可以用来判定方程(4.2.1)的解是否对应于吉布斯自由能的极小, 如果有不止一个吉布斯自由能极小的解, 还需要带回吉布斯自由能中, 找出吉布斯自由能最小的一个, 代表热力学平衡态. 其他的极小则对应于亚稳态. 当 $h \neq 0$ 时, 取决于 T 和 h 的取值, 可以解得一个或二个对应于吉布斯自由能极小值的解, 在两个极小值的解之间, 会有一个吉布斯自由能为极大的解. 两个对应于极小的解中, 与 h 符号一致的解对应于最低的吉布斯自由能.

这里, 特别值得考察的是 $h = 0$ 的情形, 此时, m 的方程成为

$$m = \tanh(\beta qJm) \quad (4.2.4)$$

显然 $m = 0$ 是一个解. 如果 $\beta qJ > 1$, 则方程还有两个对称的非零解 $\pm m_0$. 如果 $m = 0$, 则 G 的二阶导数为

$$qJ \left(1 - \frac{qJ}{kT} \right)$$

当 $\frac{qJ}{kT} < 1$ 时, 对应于 g 的二阶导数大于 0, 此时, g 的一阶导数为 0 只有 $m = 0$ 的解, 由此可知, 在 $kT > qJ$ 时, 系统的 $m = 0$. 当 $\frac{qJ}{kT} > 1$ 时, 对应于 g 的二阶导数小于 0, 此时, $m = 0$ 的解对应于 g 的极大值. 但此时 g 的一阶导数等于 0 有两个对称的非零解. 由 g 的二阶导数的表示式可知, 对于非零的 m 值, 总有 g 的二阶导数大于 0, 所以, $m \neq 0$ 的解总是对应于吉布斯自由能的极小值. 这样, 系统从 $m = 0$ 到 $m \neq 0$ 的转化温度为 $kT_c = qJ$, 这个温度称为临界温度或居里温度. 总结以上, 有

$$m = \begin{cases} 0 & T > T_c \\ \pm m_0 & T < T_c \end{cases} \quad (4.2.5)$$

这个结果与空间维数无关, 对于一维 ($q = 2$), 二维和三维均给出相变. 而一维严格解表明没有相变, 所以, 平均场的结果在一维是不正确的. 对于二维和三维情形, 平均场给出的临界温度比精确解或数值计算的结果要大.

方程(4.2.4)需要数值求解, 其结果如图4.2.1所示. 在极限情况下, 可以得到解析结果. 当 $T \rightarrow 0$ 时,

$$\tanh \frac{qJ}{kT} m = \frac{e^{qJ/kTm} - e^{-qJ/kTm}}{e^{qJ/kTm} + e^{-qJ/kTm}} = 1 - 2e^{-2T_c m/T}$$

即

$$m \approx 1 - 2e^{-2T_c m/T} \approx 1 - 2e^{-2T_c/T}$$

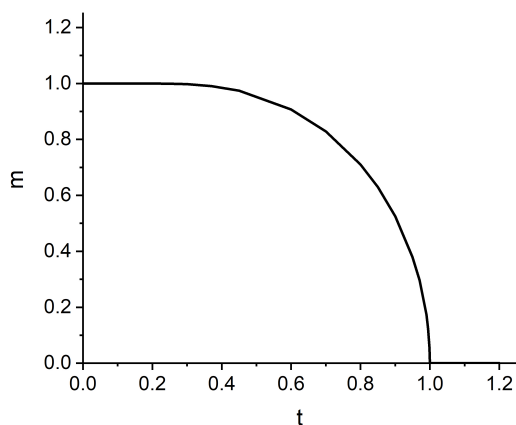


图 4.2.1: 自发磁化与温度的关系, 横轴 $t = \frac{T}{T_c}$

当 $T \rightarrow T_c$ 时, m 是小量, 把 $\tanh(\beta q J m)$ 展开, 并利用 $kT_c = qJ$, 得到如下方程

$$m = \frac{T_c}{T} m - \frac{1}{3} \left(\frac{T_c}{T} \right)^3 m^3$$

由此解得

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

方程(4.2.1)也可写成

$$h + kT_c m = kT \operatorname{arctanh}(m)$$

当 $T = T_c$ 时, 成为,

$$h + kT_c m = kT_c \operatorname{arctanh}(m)$$

当 $h \rightarrow 0$ 时, $m \rightarrow 0$, 把 $\operatorname{arctanh}(m)$ 展开, 得到方程

$$h + kT_c m = kT_c m + kT_c \frac{1}{3} m^3 + \dots$$

即

$$m = \left(\frac{3h}{kT_c} \right)^{1/3}$$

这是临界温度 T_c 时 m 与 h 之间的关系.

定义磁化率

$$\chi = \frac{\partial m}{\partial h}$$

由方程(4.2.1),

$$\frac{\partial m}{\partial h} = \frac{\beta(1 + qJ \frac{\partial m}{\partial h})}{\cosh^2 \beta(h + qJm)}$$

解得

$$\frac{\partial m}{\partial h} = \frac{\beta}{\cosh^2(\beta(h + qJm)) - \beta qJ} = \frac{\beta(1 - m^2)}{1 - \beta qJ(1 - m^2)}$$

当 $T > T_c$, $h = 0$ 时, $m = 0$, 得到磁化率为

$$\chi(T) = \frac{1}{k(T - T_c)}$$

如果使用实际的单位, 则磁化强度为 $n\mu_B m$, $h = \mu_B \frac{B}{\mu_0}$, 其中 μ_B 是玻尔磁子, n 是单位体积的自旋数, 得到

$$M = n\mu_B \frac{\mu_B}{k(T - T_c)} \frac{B}{\mu_0}$$

$$\chi = \frac{n\mu_B^2}{k(T - T_c)}$$

当 $T < T_c$ 且 $T \rightarrow T_c$, $h = 0$ 时, 利用 $m^2 = \frac{3}{T_c}(T_c - T)$ 得到

$$\chi(T) = \frac{1}{2k(T_c - T)}$$

在 T_c 附近, χ 的发散行为在 T_c 上下相同, 但 $T > T_c$ 的系数是 $T < T_c$ 时的 2 倍.

由 f 的表示式, 可以求得熵为

$$s = -\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{1}{2}k[(1 - m) \ln(1 - m) + (1 + m) \ln(1 + m)] - k \ln 2$$

固定 m 时的热容量为

$$c_m = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_m = 0$$

而固定 h 的热容量为

$$c_h = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_h = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_m + T \left(\frac{\partial s}{\partial m} \right)_T \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_h = T \left(\frac{\partial s}{\partial m} \right)_T \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_h$$

由此求得

$$c_h = \frac{1}{2}kT \ln \frac{1 - m}{1 + m} \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_h = -\frac{1}{2}qJ \frac{dm^2}{dT} - h \frac{dm}{dT}$$

若固定 $h = 0$, 当 $T > T_c$, $m = 0$, $c_h = 0$. 当 $T < T_c$,

$$c_h = -\frac{1}{2}qJ \frac{dm^2}{dT}$$

在 $T \rightarrow T_c$ 时,

$$m = \sqrt{3 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)}$$

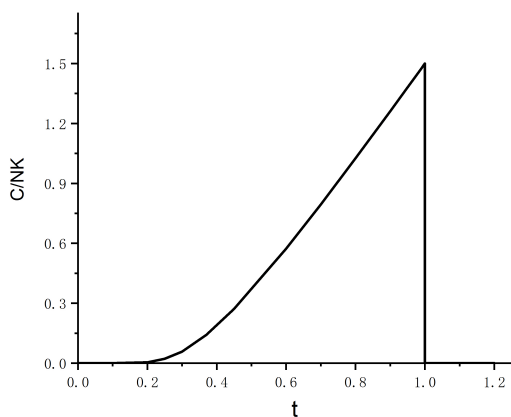


图 4.2.2: 热容量 c_h 与温度 $t = \frac{T}{T_c}$ 的关系.

求得 $T \rightarrow T_c$ 时,

$$c_h = \frac{3}{2}k$$

即热容量 c_h 在 T_c 有一个跳跃. 热容量与温度的关系如图 4.2.2 所示.

系统的内能为

$$u = f + Ts = -\frac{qJ}{2}m^2$$

焓为

$$h = u - hm = -\frac{qJ}{2}m^2 - hm$$

注意, 这里, 焓是有外场时的哈密顿量的平均值, 而内能则通过勒让德变换得到. 即

$$H = Nh = \langle H \rangle, \quad u = h + hm$$

这是因为 Ising 模型的相互作用能量, 也就是系统的哈密顿量是 $-J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j$, 而 $-h \sum_i s_i$ 一项来自外加的磁场. 类比于 PVT 系统, 这里的 $-h$ 与压强 P 对应, 而 Nm 与体积对应. 与 PVT 系统的正则系综对应的是给定 m 的系综.

c_h 也可以写为焓对于温度的导数

$$c_h = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_h = -\frac{1}{2}qJ \frac{dm^2}{dT} - h \frac{dm}{dT}$$

与前面的结果相同.

当 $h = 0$ 时, 焓与内能相同, 所以

$$c_h = \frac{\partial h}{\partial T} = \frac{\partial u}{\partial T} = -\frac{1}{2}qJ \frac{dm^2}{dT}$$

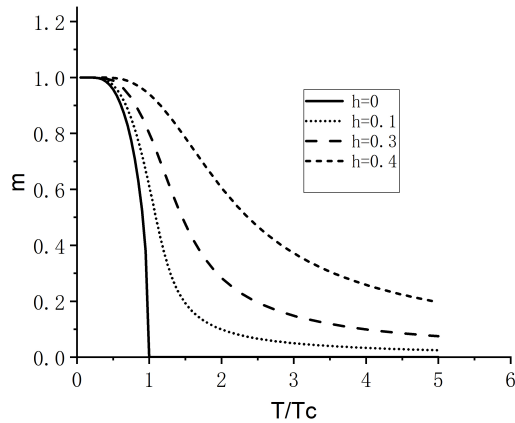


图 4.2.3: 几个不同磁场 h 下磁化 m 随温度的变化

利用 m 满足的方程(4.2.1), 热容量 c_h 可以写成

$$c_h = k \frac{\left(m + \frac{h}{kT_c}\right)^2 (1 - m^2)}{t(m^2 - 1 + t)}$$

这个表达式与方程(4.2.1)联合, 可用以计算 c_h 的数值.

当 $h \neq 0$ 时, 通过数值求解, 可以得到磁化 m 与温度的关系和与 h 的关系, 图4.2.3是几个不同的磁场下计算得到的 m 和 T 的关系, 图中 h 的单位是 kT_c . 图4.2.4是几个不同的温度下, m 与 h 的关系, 对于 $T = 0.6T_c$, 注意到 AB 一段是不稳定的, 这一段 $\frac{\partial m}{\partial h} < 0$, CA 和 DB 段为亚稳态, 这与范德瓦尔斯方程的情形非常像. 实际上, 需要由麦克斯韦构造来定实际的 $m-h$ 曲线, 显然, m 在 $h = 0$ 时有有限跳跃, 从 C 点直接到 D 点或从 D 点直接到 C 点.

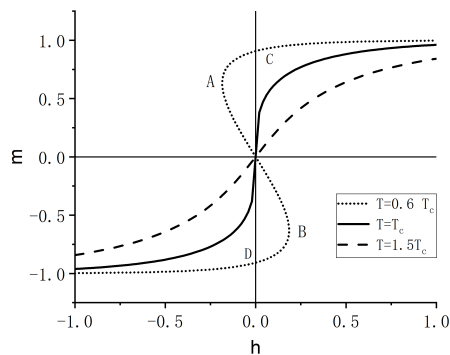


图 4.2.4: 几个不同温度下, 磁化 m 与磁场 h 的关系.

同样, 也可以得到不同 h 下热容量随温度的变化. $h \neq 0$ 时, 热容量的变化是连续的. 图4.2.5是几个不同磁场下的热容量随温度变化的曲线.

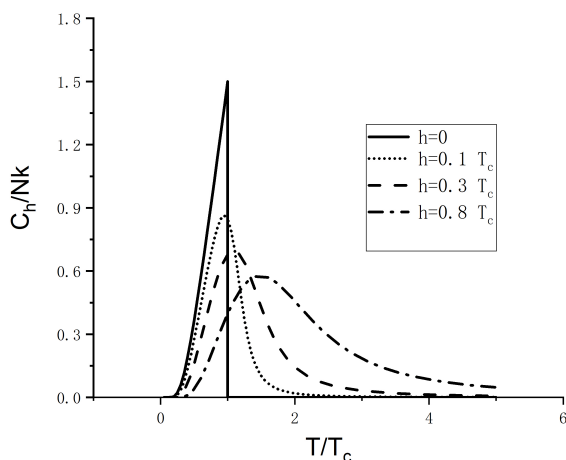


图 4.2.5: 几个不同磁场下的热容量随温度变化的曲线.

有了这些结果之后, 再仔细考察自由能 $g(T, h)$ 和 $f(T, m)$. $g(T, h)$ 中包含的参数 m , 是在做平均场近似时假设的一个参数, 这个参数由自洽条件确定. 在确定 m 之前, 实际上并没有得到系统的 $g(T, h)$, 因为现在的 g 还是 m 的函数. 热力学的一般要求是 $g(T, h)$ 对于任何内部参数取极小值, 于是, 确定 m 的路线也可以是求 $g(T, h)$ 的极小. 这样得到的方程与自洽条件一致, 同时, 还给出了挑选所得几个解中正确解的判据. 把解得的 m (是 (T, h) 的函数) 代回 $g(T, h)$, 就得到了作为 (T, h) 函数的吉布斯自由能. 而勒让德变换后, 就得到了 $f(T, m)$. 前面, 得到了 $f(T, m)$ 的具体表达式, 但需要注意的是, 如果直接用这个表达式计算 $f(T, m)$, 则可能在某些情况下得到错误的结果. 如图4.2.4所示, 当 $T < T_c$ 时, 在 h 从负到正通过 0 时, m 从 $-m_0(T)$ 跳变到 $m_0(T)$, 在 $-m_0(T)$ 和 $m_0(T)$ 之间, 是 $-m_0(T)$ 相和 $m_0(T)$ 相共存. 但平均场的函数关系给出的, 则是 DBAC 曲线, 所以, 在这一段需要做改正. 图4.2.6给出了 $T < T_c$ 时 $f(T, m)$ 随 m 变化的关系, 在 $-m_0$ 到 m_0 段, 应把点线的曲线改正为直线.

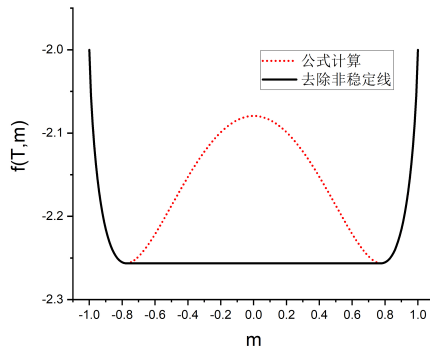


图 4.2.6: 自由能 $f(T, m)$ 与 m 的关系, 对共存区修正的结果用实线表示, 虚线是直接由公式(4.2.3)计算得到. $T = 0.75T_c$

把正确的 m 作为 (T, h) 的函数代入 g , 得到真实的 $g(T, h)$, 图4.2.7画了三个典型温度下的 $g(T, h)$.

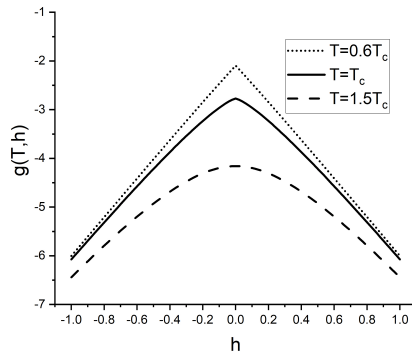


图 4.2.7: 三个典型温度下的 $g(T, h)$ 与 h 的关系. g 的单位是 J , h 的单位是 kT_c

在了解了平均场的结果和行为后, 如果仅仅为了得到方程(4.2.1), 则下面的考虑就足够. 取定一个格点的伊辛自旋 s_0 , 将其近邻的作用用平均场代替, 即设想其近邻均取平均值 m , 则 s_0 所受到的场为外场和近邻的平均场之和

$$h' = h + qJm$$

于是, s_0 的哈密顿量为

$$H_0 = s_0 h'$$

从而

$$m = \langle s_0 \rangle = \frac{\sum_{s_0=\pm 1} s_0 e^{\beta H_0}}{\sum_{s_0=\pm 1} e^{\beta H_0}} = \tanh(\beta h')$$

这就是方程(4.2.1). 求得 m 后, 在相同的近似下, 可以求得内能和关联函数, 通过积分 (见下节), 也可以得到系统的吉布斯自由能.

由上面的计算, 注意到在相变点, 物理量具有幂律行为. 这些行为通过一些指数来表示, 定义:

$$\begin{aligned} C(T \rightarrow T_C - 0) &\sim (T - T_C)^{-\alpha_-} \\ C(T \rightarrow T_C + 0) &\sim (T_C - T)^{-\alpha_+} \\ m(T \rightarrow T_C) &\sim (T - T_C)^\beta \\ \chi(T \rightarrow T_C \pm 0) &\sim (T - T_C)^{-\gamma_\pm} \\ m(T = T_C, B \rightarrow 0) &\sim B^{1/\delta} \end{aligned}$$

平均场的计算结果表明: $\alpha_\pm = 0$, $\beta = \frac{1}{2}$, $\gamma = \pm = 1$, $\delta = 3$. 这里, 把有限跳跃和对数发散的指数均定义为 0. 这些指数之间满足如下的标度关系.

$$\begin{cases} \alpha + 2\beta + \gamma = 2 \\ \alpha + \beta(q+1) = 2 \end{cases} \quad (4.2.6)$$

这些关系非常引人注目, 现在称为标度关系, 以后可以看到, α , β , γ 的计算值并不正确, 但上述关系总是成立的.

磁性物质相关的实验数据为

$$\begin{aligned} \alpha_+ = \alpha_- &\simeq -0.1 - +0.1 \\ \beta &\simeq 0.33 - 0.37 \\ \gamma &\simeq 1.21 - 1.37 \\ \delta &\simeq 4.2 - 4.4 \end{aligned}$$

这些数据与平均场理论的差别是显然的. 但可以验证, 式 (4.2.6) 能够很好的满足.

4.3 伊辛模型, Bragg-Williams 近似

Bragg 和 Williams 给出了另一种近似求解一般 Ising 模型的方法. 注意到 H 是高度简并的, 系统的能量只需要很少几个参数即可以确定, 而不需要指明每一个微观状态. 定义 N_+ 和 N_- 分别为 $s_i = 1$ 和 $s_i = -1$ 的格点的数目; N_{++} , N_{--} 和 N_{+-} 分别为连接相邻为两个 $+1$, 两个 -1 和一正一负格点的数目. 则上述各个量之间满足如下关系

$$\begin{aligned} N_+ + N_- &= N \\ qN_+ &= 2N_{++} + N_{+-} \\ qN_- &= 2N_{--} + N_{+-} \end{aligned}$$

这里 q 是每个格点的近邻数. 第一个关系式是显然的. 我们证明第二个式子. 每个 $s = 1$ 的格点向其近邻连线, 连线总数为 qN_+ , 连线的结果, 每个 $(+1, +1)$ 近邻对有二条连线, 每个 $(+1, -1)$ 近邻对有一条连线, 而 $(-1, -1)$ 近邻对之间没有连线. 于是

$$qN_+ = 2N_{++} + N_{+-}$$

第三个式子可类似证明. 这样五个量 N_+ , N_- , N_{++} , N_{--} 和 N_{+-} 之间有三个关系式, 所以只有两个独立. 由上述关系可以解得

$$\begin{aligned} N_{--} &= \frac{1}{2}(qN_- - N_{+-}) \\ &= \frac{1}{2}(qN - 2qN_+ + 2N_{++}) \end{aligned}$$

选 N_+ , N_{++} 为独立变量, 则

$$\begin{aligned} N_- &= N - N_+ \\ N_{+-} &= qN_+ - 2N_{++} \\ N_{--} &= \frac{1}{2}qN + N_{++} - qN_+ \\ \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j &= N_{++} + N_{--} - N_{+-} = 4N_{++} - 2qN_+ + \frac{1}{2}qN \\ \sum_i s_i &= N_+ - N_- = 2N_+ - N \end{aligned}$$

于是, 哈密顿量成为

$$H(N_+, N_{++}) = -J(4N_{++} - 2qN_+ + qN/2) - h(2N_+ - N)$$

令 $g(N_+, N_{++})$ 为给定 N_+ , N_{++} 时的简并度, 则配分函数可以写为

$$\begin{aligned} Z_C &= \sum_{N_+, N_{++}} g(N_+, N_{++}) e^{-H(N_+, N_{++})/kT} \\ &= e^{\beta N(qJ/2 - h)} \sum_{N_+=0}^N \sum_{N_{++}} g(N_+, N_{++}) e^{-2(qJ-h)N_+/kT} e^{4JN_{++}/kT} \end{aligned}$$

到此为止, 所有结果都是精确的.

下面来近似计算这个配分函数, 定义长程序参量 m 为

$$\frac{N_+}{N} \equiv \frac{1}{2}(m + 1) \quad (-1 \leq m \leq 1)$$

若 $N_+ = N$ 或 $N_+ = 0$, 对应于 $m = +1$ 或 $m = -1$, 是完全长程序的状况. 若 $N_+ = \frac{N}{2} = N_-$, 则 $m = 0$, 对应于完全长程序. 系统的磁化为 m 的平均值. 长程序参量 m 与自发磁化相联系, 为什么 m 叫长程序参量, 这是由于 N_+/N 表示某一自旋向上的概率,

它是整体的性质, 对每个格点相同, 如 i 为参考点, 则不论是 i 的近邻或很远, 都有 $+1$ 的概率为 N_+/N .

格点上总的连线对数为 $qN/2$, 定义短程序参量 s 为

$$\frac{N_{++}}{qN/2} = \frac{1}{2}(s+1) \quad (-1 \leq s \leq 1)$$

s 称为短程序参量, 其意义是, 任一 i 点为 $+1$, 则近邻中 $+1$ 的概率为 $\frac{N_{++}}{Nq/2}$, 而再远就很难讲了, 它代表一种短程关联的强弱.

整个格点上的近邻对的总数为 $\frac{qN}{2}$, 于是, $\frac{N_{++}}{qN/2}$ 表示近邻为 $++$ 的对所占的比值或近邻为 $++$ 的概率, 这样, 自然考虑如下近似

$$\frac{N_{++}}{qN/2} = \left(\frac{N_+}{N}\right)\left(\frac{N_+}{N}\right)$$

即

$$P(+, +) = P(+)P(+)$$

在此近似下, 哈密顿量成为

$$\begin{aligned} H &= -\frac{qJN}{2} \left(\frac{4N_{++}}{qN/2} - \frac{2N_+}{N/2} + 1 \right) - hNm \\ &= -\frac{N}{2} Jq((m+1)^2 - 2(m+1) + 1) - hNm \\ &= -\frac{N}{2} Jqm^2 - hNm = H(m) \end{aligned}$$

配分函数成为

$$Z_C = \sum_m g(m) e^{-H(m)/kT} = \sum_m Z(m)$$

其中, $g(m)$ 为给定 m 时的状态数

$$g(m) = \frac{N!}{N_+!(N-N_+)!} = \frac{N!}{[\frac{1}{2}N(1+m)]![\frac{1}{2}N(1-m)]!}$$

当 $N \rightarrow \infty$ 时, $\ln Z_C$ 可以用求和中的最大项的对数来代替. 证明如下, 记最大项为 $Z(m)_{\max}$, 因求和中共有 N 项, 则

$$Z(m)_{\max} < Z_C < NZ(m)_{\max}$$

取对数

$$\ln Z(m)_{\max} < \ln Z_C < \ln Z(m)_{\max} + \ln N$$

当 $N \rightarrow \infty$ 时, 因 $\ln Z_C$ 是 N 级大数, $\ln N$ 可以略去, 即得所需结论.

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z_C = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z(m)_{\max}$$

利用斯特林公式可得,

$$\frac{1}{N} \ln Z_C(m) = \frac{1}{kT} \left(\frac{1}{2} qJm^2 + hm \right) - \frac{1+m}{2} \ln \frac{1+m}{2} - \frac{1-m}{2} \ln \frac{1-m}{2}$$

令上式导数为零, 得到决定 m 的方程.

$$\begin{aligned} \frac{1}{kT} (qJm + h) - \frac{1}{2} \ln \frac{1+m}{1-m} &= 0 \\ m &= \tanh \left(\frac{h}{kT} + \frac{qJ}{kT} m \right) \end{aligned} \quad (4.3.1)$$

要求二次导数小于 0

$$\begin{aligned} \frac{qJ}{kT} - \frac{1}{1-m^2} &< 0 \\ m^2 &> 1 - \frac{kT}{qJ} \end{aligned}$$

把求得的解 m 代入, 就能得到吉布斯自由能为

$$\begin{aligned} g(T, h) &= \frac{G(T, h)}{N} = -\frac{kT}{N} \ln Z_C \\ &= -\frac{1}{2} qJm^2 - hm + kT \frac{1+m}{2} \ln \frac{1+m}{2} + kT \frac{1-m}{2} \ln \frac{1-m}{2} \end{aligned} \quad (4.3.2)$$

上式中的 m 应以(4.3.1)中解出的 m 代入, 从而得到 (T, h) 的函数. 也可以把上式作为内部参数 m 的函数, 通过求其极小来得到决定 m 的方程, 这正好就是前述寻找配分函数求和项中的最大项. 做为参数 m 的函数, 上式与 Weiss 平均场的表示式不同, 但确定其极小的方程相同, 在解出 m 并代入后, 得到的吉布斯自由能也相同. 由此可知, Weiss 平均场近似和 Bragg-Williamms 近似完全等价. 图4.3.1和图4.3.2是两个吉布斯自由能在相同温度和磁场下随参数 m 的变化关系. 注意到, 除了在极值点重合, 在其他点二者不同.

对 g 做勒让德变换, 得到自由能 f 为

$$\begin{aligned} f(T, m) &= g(T, h) + hm \\ &= -\frac{1}{2} qJm^2 + kT \frac{1+m}{2} \ln \frac{1+m}{2} + kT \frac{1-m}{2} \ln \frac{1-m}{2} \end{aligned}$$

这个表达式与 Weiss 与平均场的表达式完全相同, 剩下的计算与 Weiss 平均场理论完全相同.

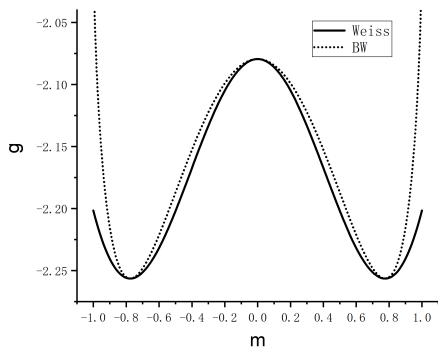


图 4.3.1: Weiss 平均场近似和 Bragg-Williams 近似得到的 $g(t, h)$ 随参数 m 的变化.
 $T = 3J, q = 4, h = 0$

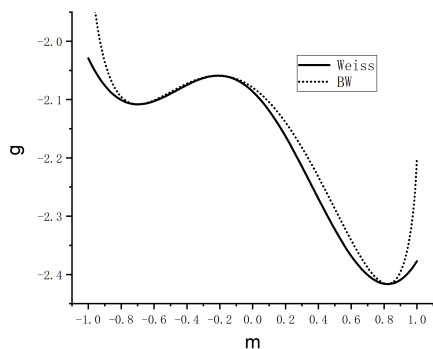


图 4.3.2: Weiss 平均场近似和 Bragg-Williams 近似得到的 $g(t, h)$ 随参数 m 的变化.
 $T = 3J, q = 4, h = 0.2kT_c$

4.4 贝塔 (Bethe) 近似

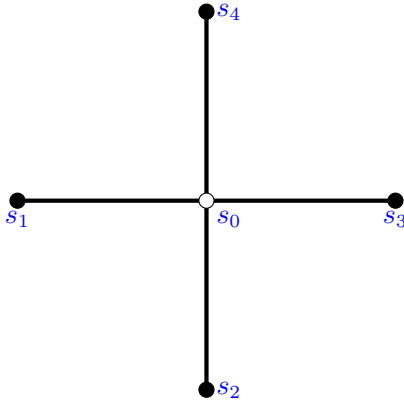
4.4.1 自洽方程, 序参量, 相关函数

由 Bethe 给出的求解 Ising 模型的方法是对平均场方法的改进. 在这个方法中, 考虑一个集团, 对集团内的自旋精确处理, 集团外的自旋的作用以平均场取代. 最简单的集团取法是一个自旋, 例如记为 0 自旋, 取此自旋和它的近邻构成集团. 0 自旋与其近邻的相互作用为 $-J s_0 \sum_{j=1}^q s_j$, s_0 受到外场 h 的作用为 $-h s_0$, 而 s_0 的各个近邻受到

外场和来自其余所有格点的平均场作用, 记为 $-h' \sum_{j=1}^q s_j$. 这样, 集团的哈密顿量为

$$H_c = -J s_0 \sum_{j=1}^q s_j - h s_0 - h' \sum_{j=1}^q s_j$$

二维正方格子的集团取法如图所示



这个集团的配分函数为

$$Z_c = \sum_{\{s_i = \pm 1\}} e^{-\beta H_c}$$

完成求和, 得到

$$Z_c = e^{\beta h} [2 \cosh(\beta(J + h'))]^q + e^{-\beta h} [2 \cosh(\beta(J - h'))]^q$$

如果把 h 和 h' 看做两个独立变量, 显然,

$$\langle s_0 \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_c}{\partial h} = \frac{1}{Z_c} e^{\beta h} [2 \cosh(\beta(J + h'))]^q - \frac{1}{Z_c} e^{-\beta h} [2 \cosh(\beta(J - h'))]^q \quad (4.4.1)$$

$$\begin{aligned} \langle s_j \rangle &= \frac{1}{q\beta} \frac{\partial \ln Z_c}{\partial h'} \\ &= \frac{1}{Z_c} 2e^{\beta h} \sinh(\beta(J + h')) [2 \cosh(\beta(J + h'))]^{q-1} \\ &\quad - \frac{1}{Z_c} 2e^{-\beta h} \sinh(\beta(J - h')) [2 \cosh(\beta(J - h'))]^{q-1} \end{aligned} \quad (4.4.2)$$

$$\begin{aligned} \langle s_0 s_j \rangle &= \frac{1}{q\beta} \frac{\partial \ln Z_c}{\partial J} \\ &= \frac{1}{Z_c} 2e^{\beta h} \sinh(\beta(J + h')) [2 \cosh(\beta(J + h'))]^{q-1} \\ &\quad + \frac{1}{Z_c} 2e^{-\beta h} \sinh(\beta(J - h')) [2 \cosh(\beta(J - h'))]^{q-1} \end{aligned} \quad (4.4.3)$$

由平移不变性, 要求 $\langle s_0 \rangle = \langle s_j \rangle$, 即

$$\begin{aligned} & e^{\beta h} [2 \cosh(\beta(J + h'))]^q - e^{-\beta h} [2 \cosh(\beta(J - h'))]^q \\ &= 2e^{\beta h} \sinh(\beta(J + h')) [2 \cosh(\beta(J + h'))]^{q-1} \\ & \quad - 2e^{-\beta h} \sinh(\beta(J - h')) [2 \cosh(\beta(J - h'))]^{q-1} \end{aligned}$$

化简上式, 得

$$\frac{\cosh^{q-1}(\beta(J + h'))}{\cosh^{q-1}(\beta(J - h'))} = e^{2\beta(h'-h)} \quad (4.4.4)$$

由此方程, 可以求出 h' , 这样就能得到 $\langle s_0 \rangle$ 和 $\langle s_j \rangle$. 把(4.4.4)代入(4.4.1), 化简后求得

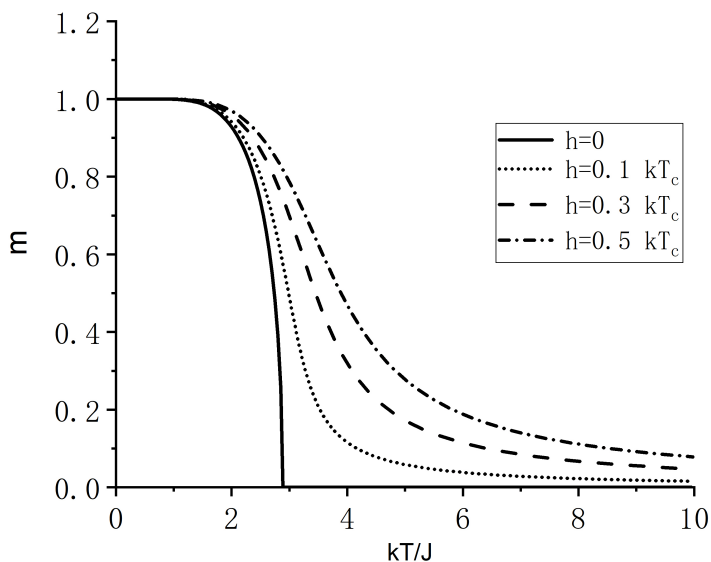
$$\langle s_0 \rangle = \frac{e^{2\beta h} - e^{-2\beta(h'-h)\frac{q}{q-1}}}{e^{2\beta h} + e^{-2\beta(h'-h)\frac{q}{q-1}}} \quad (4.4.5)$$

$$\langle s_0 s_j \rangle = \frac{\sinh(\beta(J + h')) + e^{-2\beta h'} \sinh(\beta(J - h'))}{\cosh(\beta(J + h')) + e^{-2\beta h'} \cosh(\beta(J - h'))} \quad (4.4.6)$$

进一步化简, 得到

$$\langle s_0 s_j \rangle = \frac{\cosh(2\beta h') - e^{-2\beta J}}{\cosh(2\beta h') + e^{-2\beta J}} \quad (4.4.7)$$

对于给定的 h 和 t , 求解方程(4.4.4)可以得到 h' , 带回 $\langle s_0 \rangle$ 的表达式即得到 $m = \langle s_0 \rangle$. 数值计算结果如下图所示



当外加磁场 $h = 0$ 时, 平均场 h' 的方程成为

$$\frac{\cosh^{q-1}(\beta(J + h'))}{\cosh^{q-1}(\beta(J - h'))} = e^{2\beta h'} \quad (4.4.8)$$

显然, $h' = 0$ 是方程的一个解, 这对应于顺磁情形, 把 $h = 0$ 和 $h' = 0$ 代入(4.4.1)和(4.4.2), 得到

$$\langle s_0 \rangle = \langle s_j \rangle = 0$$

即没有自发磁化. 对式(4.4.8)两边取对数, 得到方程

$$\frac{q-1}{2} \ln \frac{\cosh(\beta(J+h'))}{\cosh(\beta(J-h'))} = \beta h' \quad (4.4.9)$$

当 $h' \rightarrow \infty$, 方程的左边趋于 $(q-1)\beta J$, 而右边发散, 因此, 若左边在 $h' = 0$ 处的斜率大于 β , 则方程必有一 h' 的非零解. 上式左边在 $h' = 0$ 的斜率为

$$(q-1)\beta \tanh(\beta J)$$

有解的条件为

$$(q-1) \tanh(\beta J) > 1$$

临界温度由

$$(q-1) \tanh(\beta_C J) = 1 \quad (4.4.10)$$

确定, 求解得

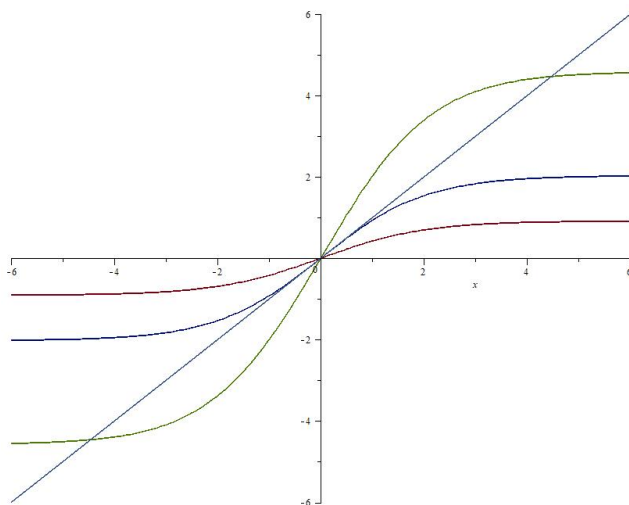
$$T_C = \frac{2}{\ln \frac{q}{q-2}} \frac{J}{k} \quad (4.4.11)$$

对一维链, $q = 2$, 二维正方格子, $q = 4$, 三维立方格子, $q = 6$, 分别求得

$$T_C = \begin{cases} 0 & \text{一维链} \\ 2.885 \frac{J}{k} & \text{二维正方格子} \\ 4.933 \frac{J}{k} & \text{三维立方格子} \end{cases} \quad (4.4.12)$$

这对于平均场和 Bragg-Williams 近似的结果有很大改进, 而且, 对于一维, 给出了精确结果.

方程(4.4.8)对于 h' 和 $-h'$ 对称, 所以, 在 $T < T_C$ 时, 有两个对称的非零解, 若事先给定一小的 h , 则 h' 的符号就定下来了. 求解方程(4.4.9)即可以用数值方法, 也可以利用图形求解, 下图是 βJ 取几个不同的值时, 三维立方格子情形下方程(4.4.9)左右两边随 $\beta h'$ 的变化图.



考虑 $h = 0$ 的情况, 当 $T > T_C$ 时, $h' = 0$. 当 $T < T_C$ 时, 考虑 $T \rightarrow T_C$ 的极限情况, 此时, $h' \rightarrow 0$, 把(4.4.9)在 $h' = 0$ 展开到 h'^3 并在两边约去 $2\beta h'$, 得到

$$(q-1) \tanh(\beta J) - \frac{(q-1) \tanh(\beta J)}{3} \frac{\beta^2}{\cosh^2(\beta J)} h'^2 = 1$$

上式第一项在 β_c 展开到 $\beta - \beta_c$, 第二项的系数用 $\beta = \beta_c$ 代入, 并注意到 $(q-1) \tanh(\beta_c J) = 1$, 得到

$$(q-1)J(\beta - \beta_c) - \frac{1}{3}\beta_c^2 h'^2 = 0$$

解得

$$h' = \sqrt{3kT_c} \sqrt{(q-1)J(\beta - \beta_c)} \quad (4.4.13)$$

在 $h = 0$ 时, 方程(4.4.5)和(4.4.7) 分别成为,

$$\langle s_0 \rangle = \frac{1 - e^{-2\beta h' \frac{q}{q-1}}}{1 + e^{-2\beta h' \frac{q}{q-1}}} \quad (4.4.14)$$

$$\langle s_0 s_j \rangle = \frac{\cosh(\beta h') - e^{-2\beta J}}{\cosh(\beta h') + e^{-2\beta J}} \quad (4.4.15)$$

在 $T < T_C$ 且 $T \rightarrow T_C$ 时, $h' \rightarrow 0$, (4.4.14)式成为

$$\langle s_0 \rangle = \sqrt{\frac{3q^2}{2(q-1)} \ln \frac{q}{q-2} \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)}$$

4.4.2 热容量

现在计算热容量, 焓为

$$\begin{aligned} H &= \langle H \rangle = -J \sum_{\langle ij \rangle} \langle s_i s_j \rangle - h \sum_i \langle s_i \rangle \\ &= -\frac{NqJ}{2} \frac{\cosh(\beta h') - e^{-2\beta J}}{\cosh(\beta h') + e^{-2\beta J}} - Nh \frac{e^{2\beta h} - e^{-2\beta(h'-h)\frac{q}{q-1}}}{e^{2\beta h} + e^{-2\beta(h'-h)\frac{q}{q-1}}} \end{aligned} \quad (4.4.16)$$

内能为

$$E = H + Nh \langle s_0 \rangle = -\frac{NqJ}{2} \frac{\cosh(\beta h') - e^{-2\beta J}}{\cosh(\beta h') + e^{-2\beta J}} \quad (4.4.17)$$

把焓 H 对温度求导, 注意到 h' 也是 β 的函数, 得到热容量

$$C_h = \frac{\partial H}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial \beta} \right)_{h'} + \left(\frac{\partial H}{\partial h'} \right)_{\beta} \frac{dh'}{d\beta} \right] \quad (4.4.18)$$

由(4.4.4),

$$\frac{dh'}{d\beta} = \frac{1}{\beta} \frac{(q-1)(J \sinh(2\beta h') + h' \sinh(2\beta J)) - (h' - h)(\cosh(2\beta h') + \cosh(2\beta J))}{\cosh(2\beta h') + \cosh(2\beta J) - (q-1) \sinh(2\beta J)}$$

而

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial \beta} \right)_{h'} &= -NqJ \frac{e^{-2\beta J} (2J \cosh(2\beta h') + 2h' \sinh(2\beta h'))}{(\cosh(2\beta h') + e^{-2\beta J})^2} - 4Nh \frac{h'q - h}{q-1} \frac{e^{-2\beta \frac{(h'q-h)}{q-1}}}{\left(1 + e^{-2\beta \frac{(h'q-h)}{q-1}} \right)^2} \\ \left(\frac{\partial H}{\partial h'} \right)_{\beta} &= -NqJ \frac{2\beta e^{-2\beta J} \sinh(2\beta h')}{(\cosh(2\beta h') + e^{-2\beta J})^2} - 4Nh \frac{\beta q}{q-1} \frac{e^{-2\beta \frac{(h'q-h)}{q-1}}}{\left(1 + e^{-2\beta \frac{(h'q-h)}{q-1}} \right)^2} \end{aligned}$$

由上述表示式, 对于每个温度 T 和外场 h , 解出 h' , 代入(4.4.18)即可得到热容量 C_h .

当 $h = 0$ 时, 焓与内能相等, 热容量成为

$$C_h = \frac{\partial E}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial \beta} \right)_{h'} + \left(\frac{\partial E}{\partial h'} \right)_{\beta} \frac{dh'}{d\beta} \right] \quad (4.4.19)$$

其中

$$\frac{dh'}{d\beta} = \frac{1}{\beta} \frac{(q-1)(J \sinh(2\beta h') + h' \sinh(2\beta J)) - h'(\cosh(2\beta h') + \cosh(2\beta J))}{\cosh(2\beta h') + \cosh(2\beta J) - (q-1) \sinh(2\beta J)}$$

而

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \beta} \right)_{h'} = -NqJ \frac{e^{-2\beta J} (2J \cosh(2\beta h') + 2h' \sinh(2\beta h'))}{(\cosh(2\beta h') + e^{-2\beta J})^2}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial h'}\right)_\beta = -NqJ \frac{2\beta e^{-2\beta J} \sinh(2\beta h')}{(\cosh(2\beta h') + e^{-2\beta J})^2}$$

当 $T > T_c$ 时, $h' = 0$, 所以, 对热容量的贡献只有(4.4.19)的第一项. 得到

$$C_h = \frac{NqJ}{kT^2} \frac{2Je^{-\frac{2J}{kT}}}{(1 + e^{-\frac{2J}{kT}})^2}$$

与外斯平均场不同, 在 $T > T_c$ 时, 热容量不为 0. 当 $T \rightarrow T_c$ 时, 上式成为

$$C_h = \frac{Nk}{8} \frac{q^2(q-2)}{(q-1)^2} \left[\ln \left(\frac{q}{q-2} \right) \right]^2$$

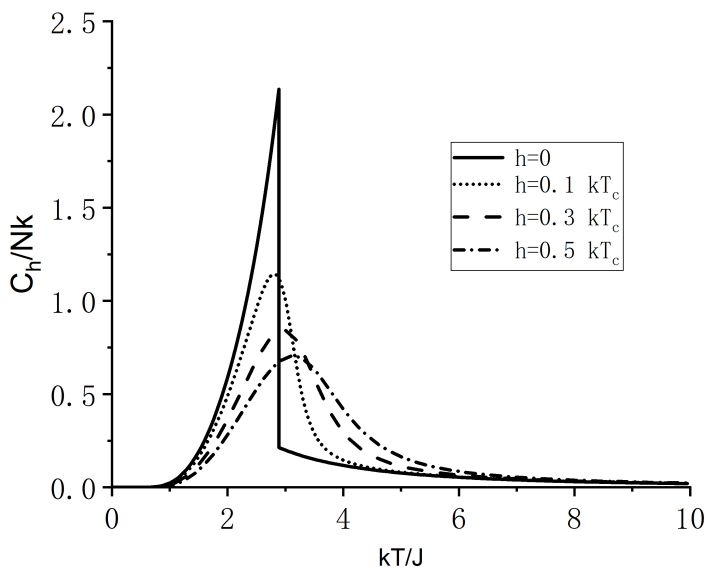
$T < T_c$ 时, 一般需要数值求解, 在 T_c 附近, $h' \rightarrow 0$. 此时, 热容量多了第二项, 这给出热容量的一个有限跳跃, 为求得这个跳跃, 先在在 $T \rightarrow T_c$ 解出 h' , 再把 h' 代入 C_h 的第二项, 然后令 $T \rightarrow T_c$, 得到

$$\Delta C_h = \frac{3Nk}{8} \frac{q^2(q-2)}{q-1} \left[\ln \left(\frac{q}{q-2} \right) \right]^2 \quad (4.4.20)$$

在 $T < T_c$, $T \rightarrow T_c$, 把 $T > T_c$, $T \rightarrow T_c$ 的结果加上 ΔC_h , 得到

$$C_h = \frac{NK}{8} \frac{q^2(q-2)(3q-2)}{(q-1)^2} \left[\ln \left(\frac{q}{q-2} \right) \right]^2 \quad (4.4.21)$$

在 $h = 0$ 和 $h \neq 0$ 时, 二维 ($q = 4$) 的 C_h 随 T 的变化如下图所示



上述诸公式的推导比较繁琐, 略为简洁的做法是直接(4.4.17)对 $\beta - \beta_c$ 和 h' 展开, 再把 h' 在 T_c 附近的解代入, 对 T 求导, 就可得到 $T < T_c$ 的热容量. 简单计算得到

$$\begin{aligned} E &= -\frac{NqJ}{2} \left[\frac{1}{q-1} + \frac{q(q-2)J}{(q-1)^2} (\beta - \beta_c) + \frac{q(q-2)}{(q-1)^2} \beta_c^2 h'^2 + \dots \right] \\ &= -\frac{NqJ}{2} \left[\frac{1}{q-1} + \frac{q(q-2)(3q-2)J}{(q-1)^2} (\beta - \beta_c) + \dots \right] \end{aligned}$$

上式对 T 求导, 即得(4.4.21).

当 $T \rightarrow 0$ 时, $\beta \rightarrow \infty$, 若 $J > h'$, (4.4.9) 的左边成为 $(q-1)(2\beta h')$, 得到 $h' = 0$, 这显然不是需要的解; 若 $J < h'$, (4.4.9) 的左边成为 $(q-1)(2\beta J)$, 由此解得

$$h' = (q-1)J$$

代入 $\langle s_0 \rangle$ 的公式, 得到

$$\langle s_0 \rangle = \frac{1 - e^{-2\beta qJ}}{1 + e^{-2\beta qJ}} = \tanh(\beta qJ)$$

把 h' 代入内能的公式得到

$$E = -\frac{NqJ}{2} (1 - 4e^{-(q+1)\beta J})$$

求导, 得

$$C_h = 2NqJ^2 k\beta^2 (q+1) e^{-(q+1)\beta J}$$

4.4.3 磁化率

磁化率 χ 为

$$\chi = \frac{\partial \langle s_0 \rangle}{\partial h} \quad (4.4.22)$$

由(4.4.5),

$$\chi = \frac{\partial \langle s_0 \rangle}{\partial h} = \left(\frac{\partial \langle s_0 \rangle}{\partial h} \right)_{h'} + \left(\frac{\partial \langle s_0 \rangle}{\partial h'} \right)_h \frac{dh'}{dh} \quad (4.4.23)$$

计算得到

$$\left(\frac{\partial \langle s_0 \rangle}{\partial h} \right)_{h'} = -\frac{4\beta}{q-1} \frac{e^{-2\beta \frac{(h'q-h)}{q-1}}}{\left(1 + e^{-2\beta \frac{(h'q-h)}{q-1}} \right)^2}$$

$$\left(\frac{\partial \langle s_0 \rangle}{\partial h'} \right)_h = \frac{4\beta q}{q-1} \frac{e^{-2\beta \frac{(h'q-h)}{q-1}}}{\left(1 + e^{-2\beta \frac{(h'q-h)}{q-1}} \right)^2}$$

再由(4.4.4)求出

$$\frac{dh'}{dh} = \frac{\cosh(2\beta J) + \cosh(2\beta h')}{\cosh(2\beta J) + \cosh(2\beta h') - (q-1)\sinh(2\beta J)}$$

把上述结果代入(4.4.23), 求得

$$\chi = 4\beta \frac{\cosh(2\beta J) + \sinh(2\beta J) + \cosh(2\beta h')}{\cosh(2\beta J) + \cosh(2\beta h') - (q-1)\sinh(2\beta J)} \frac{e^{-2\beta \frac{(h'q-h)}{q-1}}}{\left(1 + e^{-2\beta \frac{(h'q-h)}{q-1}}\right)^2} \quad (4.4.24)$$

通常, 在涉及磁化率时, 总是考虑 $h = 0$ 的情形, 令上式中 $h = 0$ 得到

$$\chi = 4\beta \frac{\cosh(2\beta J) + \sinh(2\beta J) + \cosh(2\beta h')}{\cosh(2\beta J) + \cosh(2\beta h') - (q-1)\sinh(2\beta J)} \frac{e^{-2\beta \frac{h'q}{q-1}}}{\left(1 + e^{-2\beta \frac{h'q}{q-1}}\right)^2} \quad (4.4.25)$$

利用(4.4.25), 考察 T_c 附近的磁化率. 先看 $T > T_c$, 此时 $h' = 0$,

$$\chi = \beta \frac{\cosh(2\beta J) + \sinh(2\beta J) + 1}{\cosh(2\beta J) + 1 - (q-1)\sinh(2\beta J)}$$

利用双曲函数的性质, 上式可以简化为

$$\chi = \beta \frac{\cosh(\beta J) + \sinh(\beta J)}{\cosh(\beta J)(1 - (q-1)\tanh(\beta J))} \quad (4.4.26)$$

由临界温度的公式(4.4.10)可知, 磁化率在 T_c 发散, 在 T_c 附近, 把 $1 - (q-1)\tanh(\beta J)$ 在 T_c 展开, 得到

$$1 - (q-1)\tanh(\beta J) = \frac{q(q-2)J}{(q-1)kT_c^2}(T - T_c) + \dots$$

把(4.4.26)中的其他 β 用 $\beta_c = \frac{1}{kT_c}$ 代入, 利用临界温度公式, 求得

$$\cosh(\beta_c J) = \frac{q-1}{\sqrt{q(q-2)}}, \quad \sinh(\beta_c J) = \frac{1}{\sqrt{q(q-2)}}$$

并利用 $kT_c = \frac{2J}{\ln(q/(q-2))}$, 得到

$$\chi = \frac{2}{(q-2)\ln(q/(q-2))} \frac{1}{k(T - T_c)} \approx 1.4427 \frac{1}{k(T - T_c)} \quad (4.4.27)$$

数字是二维 ($q = 4$) 的近似值. 当 $T < T_c$ 且接近 T_c 时, h' 由(4.4.13)给出, 是一个小量, 可以写为

$$h' = \sqrt{3(q-1)kJ(T_c - T)}$$

注意除(4.4.25)分母之外, 其他地方的 h' 均可以令其为 0, 把分母上的 $\cosh(2\beta h')$ 对 h' 展开, 得到

$$\cosh(2\beta h') \approx 1 + 2\beta^2 h'^2 \approx 1 + \frac{6(q-1)J(T_c - T)}{kT_c^2}$$

代入 (4.4.26), 把分子上的 β 换为 β_c , 其余 h' 取为 0, 得到

$$\chi = \beta \frac{\cosh(\beta J)(\cosh(\beta J) + \sinh(\beta J))}{\cosh^2(\beta J)(1 - (q-1)\tanh(\beta J)) + \frac{3(q-1)J(T_c-T)}{kT_c^2}}$$

把 $1 - (q-1)\tanh(\beta J)$ 在 T_c 附近的展开式代入, 并把其余 β 用 β_c 代入, 得到

$$\chi = \frac{1}{(q-2)\ln(q/(q-2))} \frac{1}{k(T_c - T)} \approx 0.72135 \frac{1}{k(T_c - T)} \quad (4.4.28)$$

数字是二维 ($q=4$) 的近似值. 与 Weiss 近似结果比较, 在临界点的发散行为相同, 系数的比值也相同, 但系数有差别.

4.4.4 自由能

在 Bethe 近似下, 我们得到了序参量 $\langle s_0 \rangle$, 近邻相关函数 $\langle s_0 s_i \rangle$, 并由此得到了焓和内能, 但无法直接得到自由能. 为了计算自由能, 先给出自由能的一个一般计算公式. 令

$$H = H_0 + JH_1$$

其中

$$H_0 = -h \sum_i s_i, \quad H_1 = - \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j$$

则吉布斯自由能 $G(T, h)$ 为

$$G(T, h) = -kT \ln \sum_{\{s_i = \pm 1\}} e^{-\beta H_0} e^{-\beta JH_1}$$

考虑哈密顿量 $H(\lambda)$

$$H(\lambda) = H_0 + \lambda H_1$$

对应的吉布斯自由能

$$G(T, h, \lambda) = -kT \ln \sum_{\{s_i = \pm 1\}} e^{-\beta H_0} e^{-\beta \lambda H_1}$$

对 λ 求导, 得到

$$\frac{\partial G}{\partial \lambda} = kT \frac{\sum_{\{s_i = \pm 1\}} \beta H_1 e^{-\beta H_0} e^{-\beta \lambda H_1}}{\sum_{\{s_i = \pm 1\}} e^{-\beta H_0} e^{-\beta \lambda H_1}} = \langle H_1 \rangle_\lambda$$

从而

$$G(T, h, J) = G(T, h, 0) + \int_0^J d\lambda \langle H_1 \rangle_\lambda \quad (4.4.29)$$

其中,

$$G(T, h, 0) = -NkT \ln \cosh(\beta h) - NkT \ln 2$$

为 $\lambda = 0$ 时的吉布斯自由能. 如果利用某种近似求得了 $\langle H_1 \rangle_\lambda$, 则通过计算积分, 就能得到 $G(T, h)$.

例如, 在 Weiss 平均场近似下, 完全忽略自旋之间的关联, 即

$$\langle H_1 \rangle = - \sum_{\langle ij \rangle} \langle s_i s_j \rangle_\lambda = - \sum_{\langle ij \rangle} \langle s_i \rangle_\lambda \langle s_j \rangle_\lambda = - \frac{Nq}{2} m_\lambda^2$$

于是

$$\int_0^J d\lambda \langle H_1 \rangle = - \frac{Nq}{2} \int_0^J d\lambda m_\lambda^2$$

分部积分一次, 得到

$$\int_0^J d\lambda \langle H_1 \rangle = - \frac{Nq}{2} J m^2 + Nq \int_0^J \lambda m_\lambda dm_\lambda \quad (4.4.30)$$

由方程

$$m_\lambda = \tanh(\beta(h + q\lambda m_\lambda))$$

求得

$$\lambda m_\lambda = - \frac{h}{q} + \frac{\arctanh(m_\lambda)}{\beta q}$$

这样

$$\begin{aligned} \int_0^J \lambda m_\lambda dm_\lambda &= \frac{1}{\beta q} \int_{m_0}^m dm_\lambda \arctanh(m_\lambda) - \frac{h}{q} (m - m_0) \\ &= \frac{1}{\beta q} \left[m \arctanh(m) + \frac{1}{2} \ln(1 - m^2) \right] \\ &\quad - \frac{1}{\beta q} \left[m_0 \arctanh(m_0) + \frac{1}{2} \ln(1 - m_0^2) \right] - \frac{hm - hm_0}{q} \end{aligned}$$

其中 $m_0 = \tanh(\beta h)$, 代入并化简, 得到

$$\begin{aligned} Nq \int_0^J \lambda m_\lambda dm_\lambda &= NkT \left[\frac{1+m}{2} \ln(1+m) + \frac{1-m}{2} \ln(1-m) \right] \\ &\quad - Nhm + NkT \ln \cosh(\beta h) \end{aligned}$$

代入(4.4.30)再代入(4.4.29)得到

$$G(T, h, J) = - \frac{Nq}{2} J m^2 + NkT \left[\frac{1+m}{2} \ln \frac{1+m}{2} + \frac{1-m}{2} \ln \frac{1-m}{2} \right] - Nhm$$

即

$$g(t, h) = - \frac{1}{2} q J m^2 + kT \left[\frac{1+m}{2} \ln \frac{1+m}{2} + \frac{1-m}{2} \ln \frac{1-m}{2} \right] - hm$$

这是已经得到的结果.

在 Bethe 近似下, 一维零场的结果可以很容易得到. 若 $h = 0$, 一维的 $q = 2$, 对应的 $T_c = 0$, 而有效场 $h' = 0$ 是唯一解, 由此, 代入(4.4.15)求得

$$\langle H_1 \rangle = -N \tanh(\beta\lambda)$$

则

$$\begin{aligned} G(T, h, J) &= -NkT \ln 2 - N \int_0^J d\lambda \tanh(\beta\lambda) \\ &= -NkT \ln 2 - NkT \ln \cosh(\beta J) \end{aligned} \quad (4.4.31)$$

这是精确结果.

另外一个计算 $g(T, h)$ 的更方便方法是利用热力学公式

$$m = -\frac{\partial g}{\partial h}$$

积分得

$$g(T, h) = g(H, T) + \int_h^H m dh$$

这里, H 是一个很大的磁场, 在此磁场下, 所有自旋都沿磁场方向, $m = 1$. 如果让 $H \rightarrow \infty$, 则积分在上限发散, 这个发散很容易处理. 在 H 很大的情况下, 所有 $s_i = 1$, 则 $\sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j = \frac{1}{2}qN$, $\sum_i s_i = N$, 熵等于 0, 由此得到

$$G(T, H \rightarrow \infty) = H = -\frac{1}{2}JqN - HN$$

于是

$$\begin{aligned} g(T, h) &= -\frac{1}{2}Jq - h - (H - h) + \int_h^H m dh \\ &= -\frac{1}{2}Jq - h + \int_h^H (m - 1) dh \end{aligned}$$

现在可以令 $H \rightarrow \infty$, 积分是收敛的, 得到

$$g(T, h) = -\frac{1}{2}Jq - h + \int_h^\infty (m - 1) dh \quad (4.4.32)$$

这是计算 $g(T, h)$ 的又一个精确表示式.

在 Weiss 平均场近似下,

$$m = \tanh(\beta(h + qJm))$$

或

$$\beta h = \arctan(m) - \beta q J m$$

$$\beta dh = \left(\frac{1}{1+m^2} - \beta q J \right) dm$$

于是

$$\begin{aligned} \int_h^\infty (m-1)dh &= kT \int_m^1 (m-1) \left(\frac{1}{1+m^2} - \beta qJ \right) dm \\ &= \frac{1}{2}qJ + \frac{1}{2}qJm^2 - qJm + kT \ln(1+m) - kT \ln 2 \end{aligned}$$

由此得到

$$g(T, h) = \frac{1}{2}qJm^2 - qJm + kT \ln(1+m) - h - kT \ln 2$$

与自洽方程联立, 这就是已经得到的结果.

在 Bethe 近似下,

$$m = \langle s_0 \rangle = \frac{e^{2\beta h} - e^{-2\beta(h'-h)\frac{q}{q-1}}}{e^{2\beta h} + e^{-2\beta(h'-h)\frac{q}{q-1}}}$$

h' 满足方程

$$\frac{\cosh(\beta(J+h'))}{\cosh(\beta(J-h'))} = e^{\frac{2\beta(h'-h)}{q-1}}$$

令 $y = e^{2\beta h}$, $x = e^{-\frac{2\beta(h'-h)}{q-1}}$, $z = e^{-2\beta J}$, 则 m 可以表示为

$$m = \frac{y - x^q}{y + x^q}$$

而自洽方程成为

$$\frac{y + zx^{q-1}}{x^{q-1} + zy} = \frac{1}{x}$$

解出 y 得到

$$y = \frac{x^{q-1}(1-xz)}{x-z} \quad (4.4.33)$$

由此可以求出

$$dh = \frac{1}{2\beta} \frac{dy}{y} = \frac{1}{2\beta} \left(\frac{q}{x} - \frac{1}{x-z} - \frac{1}{x(1-xz)} \right) dx$$

把(4.4.33)的 y 代入 m 的表达式, 得到

$$m - 1 = -\frac{2x(x-z)}{x^2 - 2xz + 1}$$

从而(4.4.31)的被积函数为

$$(m-1)dh = \frac{1}{\beta} \left(\frac{z}{1-xz} - (q-2) \frac{x-z}{x^2 - 2xz + 1} \right) dx$$

当 $h \rightarrow \infty$, $y \rightarrow \infty$, $x = z$, 于是

$$\begin{aligned} g(T, h) &= -\frac{1}{2}qJ - h + \frac{1}{\beta} \int_x^z \left(\frac{z}{1-xz} - (q-2) \frac{x-z}{x^2 - 2xz + 1} \right) dx \\ &= -\frac{1}{2}qJ - h + \frac{1}{\beta} \left(\ln \frac{1-xz}{1-z^2} + \frac{q-2}{2} \ln \frac{x^2 - 2xz + 1}{1-z^2} \right) \\ &= -\frac{1}{2}qJ - h + \frac{1}{\beta} \left(\ln(1-xz) + \frac{q-2}{2} \ln(x^2 - 2xz + 1) - \frac{q}{2} \ln(1-z^2) \right) \end{aligned} \quad (4.4.34)$$

对于给定的 T 和 h , 从方程(4.4.33)解出 x , 代入(4.4.34)就能求得 $g(T, h)$ 的数值. 图4.4.1给出了几个典型温度下 $g(t, h)$ 随 h 的变化关系.

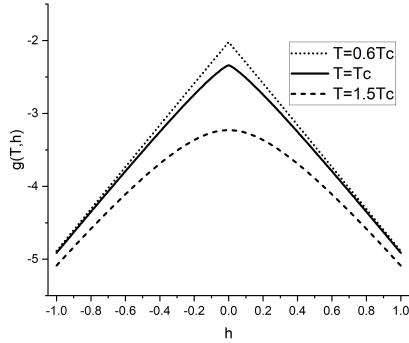


图 4.4.1: Bethe 近似下三个典型温度下的 $g(t, h)$ 与 h 的关系. g 的单位是 J , h 的单位是 kT_c

4.5 习题

1. 一维 Ising 模型的哈密顿为

$$H = -J \sum_{i=1}^{N-1} s_i s_{i+1}$$

其配分函数 Z 是

$$Z = \sum_{\{s_i = \pm 1\}} e^{\beta J \sum_{i=1}^{N-1} s_i s_{i+1}}$$

试证明

$$Z = Z_{N-1} 2 \cosh(\beta J)$$

其中 Z_{N-1} 为 $N-1$ 个格点的配分函数. 由此求出配分函数 Z , 并由此计算熵和热容量.

2. 试用平均场方法求解 Ising 模型, 计算出热容量在 T_c 附近的行为, 计算 $T \rightarrow T_c$ 时序参量 M ($M = \langle \frac{1}{N} \sum_i s_i \rangle$) 与温度的关系, 计算当 $T = T_c$ 时磁化率与外场的关系.
3. 令 $t = \frac{T}{T_c}$, 则 Ising 模型序参量 m 的方程可以写为

$$m = \tanh\left(\frac{m}{t}\right)$$

$t = 0$ 时, 方程的解显然是 $m = 1$, $t \rightarrow 1$ 时, 可以解得 $m = \sqrt{3(1-t)}$. 对于 $t = 0.1, 0.3, 0.6, 0.8, 0.9, 0.95, 0.99$, 求出方程的数值解. 为了在 $t = 1$ 附近的解析解有三位精确数值, t 应该大于多少?

提示, 求方程 $f(x) = 0$ 的根的一个非常有效的迭代算法是

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}$$

其中 $f'(x)$ 是 $f(x)$ 的导数.

由上面的数据可见, 在 $T = 0.9985T_c$ 时, 能保证三位精确有效数字.

4. 计算平均场近似下, $h = 0$ 时, Ising 模型的热容量, 做出 $\frac{C_h}{Nk}$ 与约化温度 $t = \frac{T}{T_c}$ 的图.

提示: 由 m 满足的方程, 求出 $\frac{dm}{dt}$ 作为 m 和 t 的函数, 然后对每个 t 解出 m , 就能得到 C_h 的数值.

5. Ising 模型的一个著名的近似方法是 Bragg-Williams 近似. 对于哈密顿

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j - h \sum_i s_i$$

(1) 定义 N_{++} , N_{--} , N_{+-} 分别为连接两个近邻 $+1$, 两个近邻 -1 和近邻为一 $+1$ 和一 -1 的连线的数目, N_+ 和 N_- 分别是 $+1$ 和 -1 的数目, 证明如下关系

$$qN_+ = 2N_{++} + N_{+-}, \quad qN_- = 2N_{--} + N_{+-}$$

这里 q 是最近邻数.

(2) 证明哈密顿可以写为

$$H = -J(N_{++} + N_{--} - N_{+-}) - h(N_+ - N_-)$$

利用前面的关系, 进一步可以得到

$$H = -J(4N_{++} - 2qN_+ + qN/2) - h(2N_+ - N)$$

(3) 由下式定义 m ,

$$\frac{N_+}{N} = \frac{1}{2}(1 + m)$$

则, 对应于 N_+ 从 0 到 N , m 的取值为 -1 到 1 . 考虑如下近似

$$\frac{N_{++}}{qN/2} = \left(\frac{N_+}{N}\right) \left(\frac{N_+}{N}\right)$$

即近似认为格点之间没有关联. 证明在此近似下, 哈密顿量成为

$$H = -\frac{N}{2}Jqm^2 - hNm$$

(4) 给定 m , 在同样的近似下, 证明状态数为

$$\Omega(m) = \frac{N!}{N_+!(N - N_+)!} = \frac{N!}{[\frac{1}{2}N(1+m)]![\frac{1}{2}N(1-m)]!}$$

(5) 配分函数为

$$Z_c = \sum_{N_+=0}^N \Omega(m)e^{-\beta H} = \sum_{N_+=0}^N Z(m)$$

证明, 在 $N \rightarrow \infty$ 时,

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z_c = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z(m)_{\max}$$

这里 $Z(m)_{\max}$ 是求和中最大的一项.

(6) 找出 $Z(m)_{\max}$, 并由此证明

$$G(T, h) = -\frac{1}{2}NqJm^2 - Nhm + NkT \frac{1+m}{2} \ln \frac{1+m}{2} + NkT \frac{1-m}{2} \ln \frac{1-m}{2}$$

且 m 满足方程

$$m = \tanh(\beta(h + qJm))$$

6. 在 Bethe 近似下, 推导出 Ising 模型的自旋平均值 $m = \langle s_0 \rangle$, h' 的方程, 近邻自旋相关函数 $\langle s_0 s_j \rangle$, 以及熵的公式, 由此推导出热容量的公式.
7. * 利用上题的公式, 在 $h = 0$ 时, 求出临界温度 T_c , 在 $T \rightarrow 0$ 和 $T \rightarrow T_c$ 时 m 和热容量的表达式以及在 T_c 处热容量的跳变值.
8. * 利用第 6. 题的公式, 以 $\frac{J}{k}$ 为温度的单位, 做出 m 和 $\frac{C_h}{Nk}$ 随温度 T 变化的图.
9. 临界指数
 - (a). 补充课本中得到方程 (3.30)-(3.31) 的具体推导步骤.
 - (b). 证明 $h = 0$ 且 $q > 2$ 时, 在贝特近似下, 比热 C_h 在 $T = T_c$ 处不连续.
 - (c). 证明在伊辛模型的贝特近似中, 靠近 T_c 时, $m(h = 0) \propto |T - T_c|^{1/2}$.
 - (d). 证明在伊辛模型的贝特近似中, 等温临界指数满足 $\delta = 3$.

10. 波特 (Potts) 链

考虑一个 N 个自旋的链, 每个自旋可处于三个自旋态中的一个. 系统具有周期性边界条件, 且处在各分量不同的均匀外场中. 若两个近邻自旋处于同一态, 则它们的相互作用能为 $-J$, 否则为零, 即:

$$H = - \sum_{i=1}^N (J \delta_{S_i, S_{i+1}} + \sum_{\alpha=1}^3 H_{\alpha} \delta_{S_i, \alpha})$$

其中

$$\delta_{i,j} = \begin{cases} 0 & i \neq j \\ 1 & i = j \end{cases}$$

- (a). 写出系统的转移矩阵.
- (b). 在热力学极限 $N \rightarrow \infty$ 下, 计算当 $H_1 = H, H_2 = H_3 = 0$ 时, 系统中每个自旋的自由能.
- (c). 在 $J/k_B T = 0.1, 1, 4$ 时, 分别画出“磁化强度” $m = \langle S_1 \rangle$ 关于 $H/k_B T$ 的函数图像.

11. q 态波特模型的平均场理论

用 3.8.1 节中的方法分析一般的 q ($q \geq 3$) 态波特模型.

- (a). 证明在以下温度存在一阶相变

$$k_B T = \frac{J(q-2)}{2(q-1) \ln(q-1)}$$

且序参量突变为

$$m = \frac{q-2}{q-1}$$

- (b). 证明相变潜热为

$$L = \frac{J(q-2)^2}{2q(q-1)}$$

12. 横场中伊辛模型的平均场理论

考虑具有半整数自旋的伊辛链, 其哈密顿量为

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_{iz} \sigma_{jz} - \Gamma \sum_i \sigma_{ix}$$

这里

$$\sigma_{ix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_i; \quad \sigma_{iz} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}_i$$

这一模型最初由德热纳 (de Gennes) [69] 提出, 最近被广泛用来描述如 LiHoF_4 等系统 (见伦纳 (Rpönnow) 等著 [257] 及相应引文) 的“量子相变”. 按平均场理论的思想将磁化强度分量近似处理为

$$\begin{aligned} m_z &\equiv \langle \sigma_{iz} \rangle = \frac{\text{Tr} \sigma_z \exp(K\sigma_z + h\sigma_x)}{\text{Tr} \exp(K\sigma_z + h\sigma_x)} \\ &= \frac{\partial}{\partial K} (\ln \text{Tr} \exp(K\sigma_z + h\sigma_x)) \end{aligned} \quad (4.5.35)$$

$$m_x = \frac{\partial}{\partial h} (\ln \text{Tr} \exp(K\sigma_z + h\sigma_x)) \quad (4.5.36)$$

其中 q 为每个自旋的最近邻数目, $K = \beta q J m_z$, $h = \beta \Gamma$.

(a). 通过对角化求上述的迹

$$K\sigma_z + h\sigma_x = \begin{pmatrix} K & h \\ h & -K \end{pmatrix}$$

并证明

$$\begin{aligned} m_z &= \frac{K}{\sqrt{K^2 + h^2}} \tanh(\sqrt{K^2 + h^2}) \\ m_x &= \frac{h}{\sqrt{K^2 + h^2}} \tanh(\sqrt{K^2 + h^2}) \end{aligned}$$

(b). 证明 (a) 中的结果表明在温度为 $k_B T_c = 1/\beta_c$ 时发生高温顺磁相和低温铁磁相之间的相变, 相变温度由下式给出

$$\tanh(\beta_c \Gamma) = \frac{\Gamma}{qJ}$$

第五章 相互作用经典系统

5.1 非理想气体

前面讨论了理想气体. 理想气体是实际气体在十分稀薄情形下的一个极限情形, 真正的气体往往只是近似地符合理想气体的规律并与之有着系统偏离. 这一节讨论这个问题.

为了简单起见, 研究一个由 N 个相同分子构成的系统, 只考虑二体相互作用. 也就是说, 系统的相互作用可以写成

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N u_{ij}$$

系统的哈密顿量为

$$H = T + U = \sum_{i=1}^N \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N u_{ij} \quad (5.1.1)$$

这个系统的正则配分函数为

$$Z_{CN}(T, V) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int d^N \mathbf{p} d^N \mathbf{r} e^{-\frac{H}{kT}} \quad (5.1.2)$$

哈密顿中动量的部分是二次型, 积分可以求出, 得到

$$Z_{CN}(T, V) = \frac{1}{N!\lambda^{3N}} Z_N$$

其中, $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$ 为热波长, Z_N 称为位型积分,

$$Z_N = \int d^N \mathbf{r} e^{-\frac{1}{2kT} \sum_{i,j} u_{ij}} \quad (5.1.3)$$

巨配分函数是

$$Z_G(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!h^{3N}} \int d^N \mathbf{p} d^N \mathbf{r} e^{-\frac{H-\mu N}{kT}} \quad (5.1.4)$$

利用配分函数 Z_{CN} , 或位型积分 Z_N , 并定义

$$z = e^{\frac{\mu}{kT}}, \quad y = \frac{z}{\lambda^3} \quad (5.1.5)$$

巨配分函数可以写成

$$\begin{aligned}
 Z_G(T, V, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} Z_{CN} e^{\frac{\mu N}{kT}} \\
 &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{Z_{CN}}{N!} z^N \\
 &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{Z_N}{N! \lambda^{3N}} z^N \\
 &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{Z_N}{N!} y^N
 \end{aligned} \tag{5.1.6}$$

由巨配分函数, 可以得到物态方程为^①

$$PV = kT \ln Z_G$$

其中, 巨配分函数可以用正则配分函数表示为

$$Z_G = \sum_0^{\infty} \frac{y^N}{N!} Z_N$$

而位型积分

$$Z_N = \int \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \prod_i^N d\mathbf{r}_i$$

这里, $y = \frac{1}{\lambda^3} \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right)$, $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m kT}}$. 现在计算 Z_N .

$$Z_N = \int \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \prod_i^N d\mathbf{r}_i = \int \exp\left(-\frac{\sum_{i < j=1}^N u_{ij}}{kT}\right) \prod_i^N d\mathbf{r}_i$$

u_{ij} 是分子 i 与 j 之间的相互作用势, 当两个分子非常靠近时, u_{ij} 应该是排斥型, 并随距离趋于 0 而趋于无穷大; 当两个分子远离时, u_{ij} 应该是吸引型的, 并随距离趋于无穷大而趋于 0. 一种常用的模型势是所谓勒纳德-琼斯势

$$u(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right)$$

当 $r = 2^{1/6}\sigma$ 时, 上式有极小值, 对应于分子之间的相互作用力为 0, 极小值等于 $-\epsilon$. 一般的分子之间的相互作用势如图 5.1.1 所示.

当气体的密度很小时, 相互作用的效应应该很小, 只是对于理想气体的偏离. 如果仅仅考虑对于理想气体的修正, 自然认为相互作用是一个小量, 可把 Z 对于相互作用展开, 进行微扰计算. 但是, 由于相互作用势在 $r = 0$ 一般是奇异的, 直接展开将会导致发散. 为了克服这个困难, 引入另外一个与相互作用相关的量进行计算. 这个函数称为迈耶函数.

^① 注意 Z_G 是 T, V, μ 的函数, 所以严格地说, 这还不是最终的物态方程, 需要把 μ 消去, 换为 N 才是最后形式, 见后.

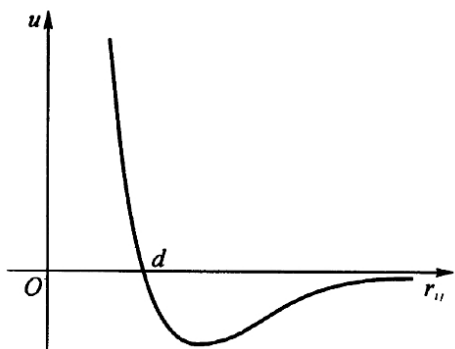
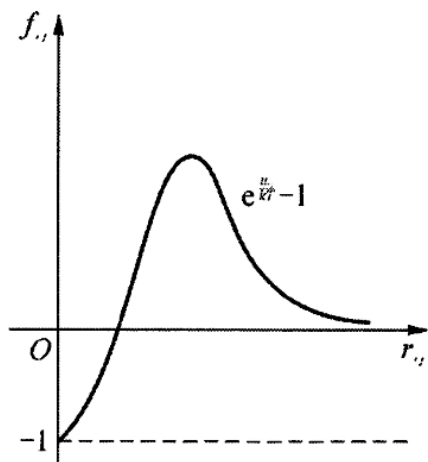


图 5.1.1: 典型的分子相互作用势

图 5.1.2: 典型的 f_{ij} 图像

迈耶函数定义为

$$f_{ij} = \exp\left(-\frac{u_{ij}}{kT}\right) - 1 \quad (5.1.7)$$

其典型的图像由图5.1.2给出. 当 $r \rightarrow 0$ 时, 相互作用势趋于无穷, f_{ij} 趋于 -1 , 当 $r \rightarrow \infty$, 相互作用势趋于 0 , f_{ij} 也趋于 0 . 只有在一个比较小的范围内, f_{ij} 才显著不为 0 . 由于 f_{ij} 是有限的, 不会导致任何发散困难. 利用迈耶函数

$$\exp\left(-\frac{u_{ij}}{kT}\right) = 1 + f_{ij}$$

位型积分 Z_N 可以写为

$$\begin{aligned} Z_N &= \int \prod_i^N d\mathbf{r}_i \prod_{i<j} (1 + f_{ij}) \\ &= \int \prod_i^N d\mathbf{r}_i \left(1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \sum_{i<j} \sum_{k<l} f_{ij} f_{kl} + \cdots \right) \end{aligned}$$

例如

$$Z_1 = \int d\mathbf{r}_1 = V$$

$$Z_2 = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 (1 + f_{12}) = V^2 + V \int d\mathbf{r} f(r)$$

$$Z_3 = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 (1 + f_{12} + f_{13} + f_{23} + f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23} + f_{12}f_{13}f_{23})$$

等等.

为了系统分析这些表达式, 迈耶提出了一套图形表示方法.

$$Z_1 = \textcircled{1} \quad (5.1.8)$$

$$Z_2 = \textcircled{1} \quad \textcircled{2} + \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} \quad (5.1.9)$$

$$\begin{aligned} Z_3 = & \textcircled{1} \quad \textcircled{2} \quad \textcircled{3} + 3 \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} \quad \textcircled{3} + 3 \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} \text{---} \textcircled{3} \\ & + 3 \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} \text{---} \textcircled{3} + 3 \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} \text{---} \textcircled{3} \\ & + \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} \text{---} \textcircled{3} \quad (5.1.10) \end{aligned}$$

等等. 也就是说, 表达式中的每一项, 都可以用一个图表示, 图的顶点代表粒子, 连线代表 f_{ij} . 1个粒子的图只有一个点, 对应于 Z_1 ; 2个粒子的图有 2个, 恰好对应与 Z_2 的两项; 三个粒子的图总共有 8个, 与 Z_3 的 8项对应. 在写出上述表达式时, 注意到通过变量变换, 可以得到拓扑结构相同的图具有相同的权重, 因此, 把这些图用其中一个代表并乘以其数目. 这个规则一般成立, 也就是说, Z_N 可以由 N 个粒子的所有的指标图来表示.

$$Z_N = \{\text{所有 } N \text{ 点指标图的贡献}\} \quad (5.1.11)$$

对于拓扑等价的图, 因为要对所有的指标点积分, 积分的结果与指标无关, 所以, 拓扑等价的图只要计算一个就可以了, 然后乘以其对称系数, 如(5.1.10)所示. 注意到这一点, 可以把指标拿掉, 仅考虑拓扑不等价的无指标图但注意记入每个图的对称数. 于是

$$Z_N = \{\text{所有 } N \text{ 点拓扑不等价图的贡献}\} \quad (5.1.12)$$

这样, 巨配分函数可以写成对于图形的展开. 换一个角度, 巨配分函数成为迈耶图的生成函数. 在图论中, 有一个定理, 称为相连图展开定理. 这个定理说, 如果给每个图赋予权重, 把所有 N 点图的权重加起来, 记做 Z_N , 构造所有图的生成函数为

$$Z_G(y) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{y^N}{N!} Z_N \quad (5.1.13)$$

由生成函数, 可以求得诸 Z_N ,

$$Z_N = \left. \frac{d^N Z_G(y)}{dy^N} \right|_{y=0}$$

把 l 点相连图的权重加起来, 记做 W_l ,

$$W_l = \{\text{所有 } l \text{ 点相连图的贡献}\} \quad (5.1.14)$$

则相连图的生成函数为 $\ln Z_G$

$$\ln Z_G = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{y^l}{l!} W_l \quad (5.1.15)$$

我们不打算证明这个定理, 只对低阶情形给予验证. 至 y^3 , Z_G 可以写成

$$Z_G = 1 + yZ_1 + \frac{y^2}{2} Z_2 + \frac{y^3}{3!} Z_3 + \cdots$$

对上式取对数, 并展开到 y^3

$$\begin{aligned} \ln Z_G &= yZ_1 + \frac{y^2}{2} Z_2 + \frac{y^3}{3!} Z_3 - \frac{1}{2} (y^2 Z_1^2 + y^3 Z_1 Z_2) \\ &\quad + \frac{1}{3} y^3 Z_1^3 + \cdots \\ &= yZ_1 + \frac{y^2}{2} (Z_2 - Z_1^2) + \frac{y^3}{3!} (Z_3 - 3Z_1 Z_2 + 2Z_1^3) + \cdots \end{aligned}$$

$$Z_1 = V = W_1$$

$$Z_2 - Z_1^2 = V^2 + \int f_{12} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - V^2 = \int f_{12} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = W_2$$

$$\begin{aligned}
Z_3 - 3Z_1Z_2 + 2Z_1^3 &= V^3 + 3V \int f_{12}d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 + 3 \int f_{12}f_{13}d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2d\mathbf{r}_3 \\
&\quad + \int f_{12}f_{13}f_{23}d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2d\mathbf{r}_3 - 3V \left(V^2 + \int f_{12}d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 \right) + 2V^3 \\
&= 3 \int f_{12}f_{13}d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 + \int f_{12}f_{13}f_{23}d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2d\mathbf{r}_3 \\
&= W_3
\end{aligned}$$

于是,

$$\ln Z_G = yW_1 + \frac{1}{2}y^2W_2 + \frac{1}{3!}y^3W_3 + \cdots$$

到 y^3 , 我们验证了这个定理是正确的. 有兴趣了解完整证明的读者, 可以参阅例如李政道, 《统计力学》.

这里给出这个定理的证明思路的一个简短的说明: 考虑 Z_N , 这是 N 个粒子的所有的指标图, 这 N 个粒子看成 N 个编号的点, 点之间以各种可能连线, 构成集团 (相连图), 设其中的一种方式为 m_1 个单点集团, m_2 个两点集团, ... m_l 个 l 点集团. 则这些数之间满足约束条件

$$\sum_l l m_l = N \quad (5.1.16)$$

给定上述的分组方式后, 考虑 m_l 个 l 点的集团. 设 l 点的集团总共有 $C(l)$ 种不同的指标集团, 合起来就是 W_l , 现在设想有 m_l 组集团 W_l , 从每一组拿一个, 就构成了 m_l 个 l 集团的一种可能, 所有可能的选择则合起来就是 $W_l^{m_l}$. 于是, 上面的分组下, 所有可能的集团构型就是

$$\prod_l (W_l)^{m_l}$$

现在求这样的一种组合下集团构型的方式数, 首先, N 个点的排列有 $N!$ 种方式, 每个 W_l 中的 l 个点的排列有 $l!$ 种方式, 这对应的是同一个 W_l , 应该除去, 这样就有 $\frac{N!}{\prod_l (l!)^{m_l}}$, m_l 个 W_l 的交换, 也应该除去, 前式还要除以 $\prod_l m_l!$, 这样, 给定诸 m_l 的集团位形数目为

$$\frac{N!}{\prod_l (l!)^{m_l} m_l!}$$

再注意到 $y^N = y^{\sum_l l m_l}$, 则

$$y^N Z_N = N! \sum' \prod_l \frac{(W_l y^l)^{m_l}}{\prod_l (l!)^{m_l} m_l!}$$

其中求和是对满足(5.1.16)的所有 m_l 求和. 于是

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{y^N Z_N}{N!} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum'_{m_l} \prod_l \left(\frac{W_l y^l}{l!} \right)^{m_l} \frac{1}{m_l!}$$

求和号上的“ \cdot ”表示对于满足 $\sum_l l m_l = N$ 的诸 m_l 求和. 考虑到对 N 的求和到无穷大, 上式中对 m_l 求和的限制可以取消, 得到

$$Z_G = \prod_l \sum_{m_l=0}^{\infty} \left(\frac{W_l y^l}{l!} \right)^{m_l} \frac{1}{m_l!} = \prod_l \exp \left\{ \frac{W_l y^l}{l!} \right\} = \exp \left\{ \sum_l \frac{y^l}{l!} W_l \right\}$$

即

$$\ln Z_G = \sum_l \frac{y^l}{l!} W_l$$

这一结果称为**迈耶第一定理**, 在《图论》中, 对应的定理为相连图展开定理.

利用这一定理, 巨配分函数的对数可以写成相连图的展开, 这里, 使用无指标图.

$$\begin{aligned} \ln Z_G = & \frac{y}{1!} \bullet + \frac{y^2}{2!} \bullet \text{---} \bullet \\ & + \frac{y^3}{3!} \left[3 \begin{array}{c} \bullet \\ / \quad \backslash \\ \bullet \text{---} \bullet \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \\ / \quad \backslash \\ \bullet \text{---} \bullet \end{array} \right] + \dots \end{aligned} \quad (5.1.17)$$

定义如下集团积分

$$b_l(T, V) = \frac{1}{V l!} (\text{所有 } l \text{ 点集团的贡献}) \quad (5.1.18)$$

则

$$b_1(V, T) = 1$$

$$b_2(V, T) = \frac{1}{V 2!} \int f_{12} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$b_3(V, T) = \frac{1}{V 3!} \int (3f_{12}f_{23} + f_{12}f_{23}f_{13}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3$$

等等.

由

$$\frac{PV}{kT} = \ln Z_G$$

得到

$$\frac{P}{kT} = \frac{1}{V} \ln Z_G = \sum_{l=1}^{\infty} b_l(V, T) y^l \quad (5.1.19)$$

再由

$$n = \frac{N}{V} = \frac{1}{V} \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \ln y}$$

得到

$$n = \sum_{l=1}^{\infty} l b_l(V, T) y^l \quad (5.1.20)$$

为了得到物态方程, 需要消去 y . 由

$$\frac{P}{kT} = y + b_2 y^2 + \cdots$$

$$n = y + 2b_2 y^2 + \cdots$$

把 y 用 n 展开

$$y = a_1 n + a_2 n^2 + \cdots$$

解得

$$a_1 = 1, \quad a_2 = -2b_2, \quad \cdots$$

再带入物态方程, 得到

$$\frac{P}{kT} = n - b_2 n^2 + \cdots$$

计算到三阶, 得到

$$y = n - 2b_2 n^2 + (8b_2^2 - 3b_3) n^3 + \cdots$$

代入得到

$$\frac{P}{kT} = n - b_2 n^2 + (4b_2^2 - 2b_3) n^3 + \cdots \quad (5.1.21)$$

注意到 f_{ij} 依赖 i 与 j 粒子的相对位置, 只与 $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ 有关, 且当 r_{ij} 较大时, $f_{ij} \rightarrow 0$, 因此, 若 i 和 j 离开系统的边界比较远, 则对其中一个变量积分后, 所得结果与另一个变量无关. $V \rightarrow \infty$ 时, 边界效应可以忽略, 此时

$$\int f_{12} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = V \int f_{12} d\mathbf{r}_{12}$$

同样

$$\int f_{12} f_{13} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 = V \int f_{12} d\mathbf{r}_{12} \int f_{13} d\mathbf{r}_{13} = V \left(\int f_{12} d\mathbf{r}_2 \right)^2$$

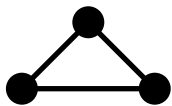
在这个极限下,

$$\begin{aligned} b_3 &= \frac{1}{V3!} \int (3f_{12} f_{23} + f_{12} f_{23} f_{13}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \\ &= \frac{1}{2} 4b_2^2 + \frac{1}{V3!} \int f_{12} f_{23} f_{13} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \end{aligned}$$

从而

$$4b_2^2 - 2b_3 = -\frac{1}{3V} \int f_{12} f_{23} f_{13} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3$$

至此, 注意到, 第二位力系数只与图  有关, 而第三位力系数只与图



有关. 这一结果是普遍成立的, 即第 N 位力系数只由 N 点不可约图给出.

所谓不可约图, 是指任意拿掉图中的一个顶点后, 图不会分为两部分的那种相连图. 定义不可约集团

$$\beta_k = \frac{1}{k!} \frac{1}{V} \sum (\text{所有 } k+1 \text{ 点不可约集团}) \quad (5.1.22)$$

$$\beta_1 = \frac{1}{V} \int f_{12} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$\beta_2 = \frac{1}{2V} \int f_{12} f_{23} f_{13} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3$$

$$\beta_4 = \frac{1}{6V} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 \left[\begin{array}{ccc} \text{Diagram 1: Square} & + & \text{Diagram 2: Square with diagonal} \\ 3 & & 6 \end{array} \right] + \text{Diagram 3: Square with both diagonals}$$

物态方程则可以写成

$$\frac{P}{kT} = n \left[1 - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k}{k+1} \beta_k n^k \right] \quad (5.1.23)$$

这个结果在统计物理中被称为**迈耶第二定理**. 迈耶第二定理的证明有相当大的难度, 感兴趣的同学可以参看李政道的书, 或 Uhlenbeck and Ford, in *Studies in Statistical Mechanics*, Part B.

物态方程的位力展开式为

$$\frac{P}{kT} = n + \sum_{k=2}^{\infty} B_k n^k \quad (5.1.24)$$

由迈耶第二定理可知, 位力系数可以写为

$$B_k = -\frac{k-1}{k} \beta_{k-1}, \quad k = 2, 3, \dots \quad (5.1.25)$$

例题, 硬球气体的第二位力系数.

对于硬球气体,

$$u = \begin{cases} \infty & r \leq d \\ 0 & r > d \end{cases}$$

$$\beta_1 = \frac{1}{V} \int f_{12} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = -4\pi \int_0^d r^2 dr = -\frac{4\pi}{3} d^3$$

物态方程成为

$$\frac{P}{kT} = n + \frac{2\pi}{3} d^3 n^2 + \dots = n + 4vn^2 + \dots$$

此处 v 是硬球的体积.

定义体积分数 $\phi = \frac{Nv}{V} = nv$, 则物态方程也可以写为

$$\frac{P}{nkT} = 1 + 4\phi \quad (5.1.26)$$

对于硬球系统, 可以计算出高阶的位力系数, 例如, 把物态方程写为

$$\frac{PV}{nRT} = 1 + a_2\phi + a_3\phi^2 + \dots$$

则前 10 位力系数如下表

i	2	3	4	5	6	6	8	9	10
a_i	4	10	18.36	28.22	39.82	53.34	68.54	85.81	105.78
a_i^{CS}	4	10	18	28	40	54	70	88	108
a_i^K	4	10	18.33	28.33	40	53.33	68.33	85	103.33

Carnahan 和 Starling 注意到各阶位力系数可以近似表示为 $a_i^{CS} = i^2 + i - 2$, 利用这个近似关系, 可以求出无穷级数的和并得到如下的物态方程

$$\frac{P}{nkT} = \frac{1 + \phi + \phi^2 - \phi^3}{(1 - \phi)^3} \quad (5.1.27)$$

这一公式在 $\phi \leq 0.49$, 即整个液态区域, 给出的结果与 Monte Carlo 模拟的结果符合的非常好.

另一个在 Carnahan-Starling 物态方程的基础上的改进方程由 Kolafa 给出,

$$\left. \frac{PV}{nRT} \right|_K = \frac{1 + \phi + \phi^2 - \frac{2}{3}(1 + \phi)\phi^3}{(1 - \phi)^3}$$

这个方程更接近 Monte Carlo 的结果. 还有一些其他的改进形式, 但 CS 方程似乎是目前最为精致且精度又很高的一个常用公式.

例题: 勒纳德-琼斯势的第二位力系数

勒纳德-琼斯势为

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

其中 ε, σ 为两个参数. 代入第二位力系数的表达式

$$\begin{aligned} B_2 &= -\frac{1}{2} \int d\mathbf{r} (\exp[-\beta u(r)] - 1) \\ &= -2\pi \int_0^\infty r^2 dr \left(\exp \left[-4\beta\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \right] - 1 \right) \end{aligned} \quad (5.1.28)$$

令 $x = \frac{r}{\sigma}$, $t = \frac{kT}{4\epsilon}$, 上式成为

$$\begin{aligned} B_2 &= -2\pi\sigma^3 \int_0^\infty x^2 dx \left(\exp \left[-\frac{1}{t} \left(\frac{1}{x^{12}} - \frac{1}{x^6} \right) \right] - 1 \right) \\ &= -2\pi\sigma^3 L(t) \end{aligned} \quad (5.1.29)$$

$L(t)$ 需要做数值计算求出.

5.2 约化概率密度与径向分布函数

可以通过计算单粒子力学量的平均值或二粒子力学量的平均值来定义约化概率密度.

为方便起见, 考虑仅依赖于位置的 n 粒子力学量. 在正则分布下, 完成对于动量的积分, 可以得到 N 个粒子的位置分布函数

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta U_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)} \quad (5.2.30)$$

其中 $Z_N(T, V)$ 为位形积分. 仅依赖于位置的 k 粒子力学量可以写为

$$O_{k,N} = \sum_{\alpha=1}^{C_k^N} O_\alpha(\mathbf{r}^\alpha) \quad (5.2.31)$$

这个力学量在正则分布下的平均值是

$$\begin{aligned} \langle O \rangle_{k,N} &= \frac{1}{Z_N(T, V)} \int d^{3N} \mathbf{r} e^{-\beta U_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)} \sum_{\alpha=1}^{C_k^N} O_\alpha(\mathbf{r}^\alpha) \\ &= \frac{1}{Z_N(T, V)} \frac{N!}{k!(N-k)!} \int d^{3N} \mathbf{r} e^{-\beta U_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)} O_k(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_k) \end{aligned} \quad (5.2.32)$$

引入 k 粒子概率密度

$$P^{(k)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_k) = \int d\mathbf{r}_{k+1} d\mathbf{r}_{k+2} \cdots d\mathbf{r}_N P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (5.2.33)$$

定义 k 粒子密度函数 $n^{(k)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_k)$ 为

$$n^{(k)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_k) \equiv \frac{N!}{(N-k)!} P^{(k)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_k) \quad (5.2.34)$$

则:

$$\begin{aligned} \langle O_{k,N} \rangle(T, V) &= \frac{N!}{k!(N-k)!} \int d^{3k} \mathbf{r} O_k(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_k) P_{k,N}(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_k)(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_k) \\ &= \frac{1}{k!} \int d^{3k} \mathbf{r} O_k(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_k) n_{k,N}(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_k) \end{aligned} \quad (5.2.35)$$

显然, 由 $P^{(k)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_k)$ 的规一化关系可得

$$\int d^{3k} \mathbf{r} n^{(k)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_k) = \frac{N!}{(N-k)!} \quad (5.2.36)$$

这里, 为简单起见, 用 $d^{3k} \mathbf{r}$ 代表 $d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_k$, $d^{3N} \mathbf{r}$ 代表 $d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$. 在实际研究中最重要的是 $k=1$ 和 $k=2$ 的情形.

对于一个空间均匀的系统, 概率分布具有平移不变性, 即

$$P^{(k)}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{a}, \mathbf{r}_2 + \mathbf{a}, \dots, \mathbf{r}_k + \mathbf{a}) = P^{(k)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_k) \quad (5.2.37)$$

这里 \mathbf{a} 为任一矢量. 对于 $k=1$, 有 $P^{(1)}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{a}) = P^{(1)}(\mathbf{r}_1) = \text{常数}$, 于是

$$\begin{aligned} P^{(1)}(\mathbf{r}_1) &= \frac{1}{V} \\ n^{(1)}(\mathbf{r}_1) &= \frac{N}{V} \equiv n \end{aligned} \quad (5.2.38)$$

这里 V 是系统的体积, n 为系统中粒子的数密度. 当 $k=2$ 时, 均匀系统的概率分布为

$$P^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = P^{(2)}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \quad (5.2.39)$$

对于各向同性系统, (5.2.39) 进一步简化为

$$P^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = P^{(2)}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \quad (5.2.40)$$

现在引入相关长度的概念. 当粒子的间距很大时, 任一粒子的概率分布不受其他粒子的影响, 或各个粒子的分布是相互独立的. 而当粒子比较靠近时, 则粒子可以“感觉”到其他粒子的存在, 即互相之间是相关的. 把粒子从相关转向非相关的特征距离定义为相关长度 ξ . 实际上, 相关性不是突然消失, 这里的相关长度通常是一个特征长度, 超过这个长度很多时, 相关效应就可以忽略不计. 相关长度 ξ 与相互作用的力程有关. 但在临界点附近, 相关长度发散. 当粒子间距 $r \gg \xi$ 时,

$$P^{(k)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_k) = \prod_{i=1}^k P^{(1)}(\mathbf{r}_i) \quad (5.2.41)$$

及 (注意到 $k \ll N$)

$$n^{(k)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_k) = \prod_{i=1}^k n^{(1)}(\mathbf{r}_i) \quad (5.2.42)$$

定义 k 粒子分布函数

$$g^{(k)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_k) = \frac{n^{(k)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_k)}{\prod_{i=1}^k n^{(1)}(\mathbf{r}_i)} \quad (5.2.43)$$

特别重要的情形是二粒子分布函数

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{n^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{n^{(1)}(\mathbf{r}_1)n^{(1)}(\mathbf{r}_2)} \quad (5.2.44)$$

对于均匀各向同性系统

二粒子分布函数
对分布函数
对分布函数

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \frac{n^{(2)}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}{n^2} \quad (5.2.45)$$

二粒子分布函数(又称对分布函数)具有明确的物理含义,它正比于当一个粒子固定(如 \mathbf{r}_2)时,在距该粒子 $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = r$ 处发现另一个粒子的概率.当 $r \gg \xi$ 时,因粒子之间无关联,所以发现一个粒子的概率是一常数.由上述定义可知,此常数取为1.

典型的对分布函数的行为在图5.2.3和图5.2.4中给出.对于 Lennard-Jones 液体,在 r 小于粒子的典型直径时, $g(r)$ 较小,在 $r=0$ 附近 $g(r)$ 基本上是0,在 r 为粒子的典型直径处有一个极大,在接近2倍典型直径处也是极大,然后随 r 增加而趋于其渐进值1.对于硬球液体,在 r 小于硬球直径时为0,在直径处是一尖锐极大,同样在接近2倍直径处极大并随 r 增加而趋于其渐进值1.对分布函数的这种特征很好理解,在 $r=0$ 的粒子附近,由于强排斥作用,其他粒子很难到达或完全无法到达(硬球势),在一个直径处,形成一个容易到达的壳层,然后是极小后的第二个壳层.在密度较高时,还能出现更多个明显的壳层.

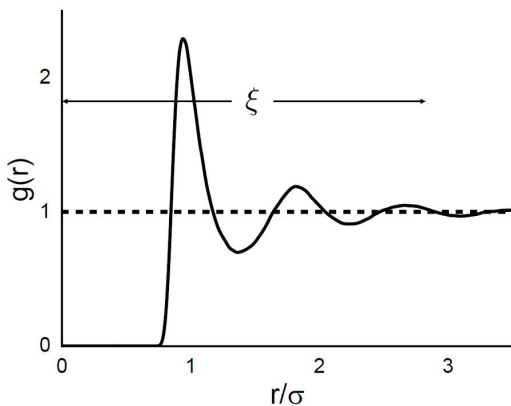


图 5.2.3: Lennard-Jones 液体的对分布函数

在稀薄极限下,对分布函数可以写成

$$g(r) \equiv g^{(2)}(r) = e^{-\beta u(r)} \quad (5.2.46)$$

这里 $u(r)$ 为二体相互作用势.当 $\beta u(r) \gg 1$ 时, $g(r) \approx 0$.对硬球胶体

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & r < 2a \\ 0, & r > 2a \end{cases} \quad (5.2.47)$$

此处 $2a$ 为硬球的直径.于是,当 $r < 2a$ 时, $g(r) = 0$; $r \rightarrow \infty$ 时, $g(r) = 1$.一般 $g(r)$ 具有如图5.2.4所示形状.其中 $g(2a^+)$ 的值随体积分数 ϕ (定义为粒子占据的体积与系统总体

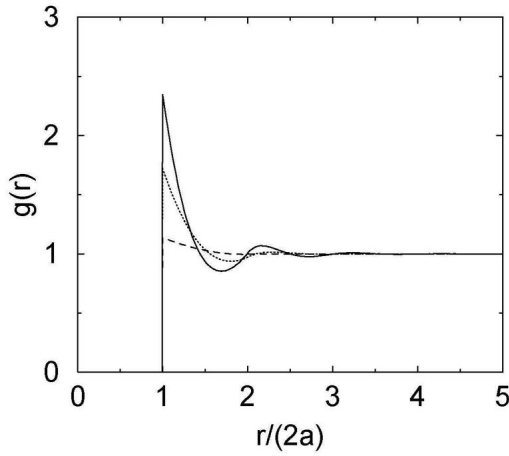


图 5.2.4: 硬球粒子系统, 用 Percus-Yevick 方法求得的对分布函数 $g(r)$ 随粒子间距离 $r/(2a)$ 变化的曲线. 实线对应于体积分数 $\phi = 0.3$ 的情况; 虚线对应于体积分数 $\phi = 0.2$ 的情况; 点虚线对应于体积分数 $\phi = 0.05$ 的情况.

积的比值) 的增加而增加. 在低密度近似下, $g(r)$ 可近似为

$$g(r) = \theta(r - 2a) \quad (5.2.48)$$

巨正则分布可以做类似处理, n 粒子密度函数为

$$\begin{aligned} n_{k,\mu}(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_k, T, V) &= \frac{1}{Z_G(T, V, \mu)} \sum_{N=k}^{\infty} \frac{1}{(N-k)!} \frac{1}{h^{3N}} \int d^3\mathbf{r}_{n+1} \cdots d^3\mathbf{r}_N e^{-\beta(H_N - \mu N)} \\ &= \frac{1}{Z_G(T, V, \mu)} \sum_{N=n}^{\infty} \frac{1}{(N-k)!} \left(\frac{z}{\lambda^3}\right)^N \int d^3\mathbf{r}_{k+1} \cdots d^3\mathbf{r}_N e^{-\beta U_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)} \end{aligned}$$

归一化关系为:

$$\int d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_k n_{k,\mu}(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_k) = \left\langle \frac{N!}{(N-k)!} \right\rangle$$

$n_{k,\mu}$ 与发现粒子处于点 $\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_k$ 的概率成正比. 对应的, $n_{k,\mu}$ 有如下的性质:

如果粒子之间无相互作用, 则 $Z_N = V^N$

$$n_{k,\mu}(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_k, T, V) = \left(\frac{\langle N \rangle}{V}\right)^k \quad (5.2.49)$$

对于均匀系, $V, \langle N \rangle$ 很大时,

$$n_{1,\mu}(\mathbf{r}) = \langle n \rangle = \frac{\langle N \rangle}{V} \quad (5.2.50)$$

定义 k 粒子相关函数

$$g_{k,\mu}(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_k) = \frac{n_{k,\mu}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_k)}{\langle n \rangle^k} \quad (5.2.51)$$

无关联时, $g_{k,\mu}(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_k) = 1$, 则 $g_{k,\mu}(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_k) d^3 \mathbf{r}_1 \cdots d^3 \mathbf{r}_k$ 表示具有相同平均密度的 k 个粒子的分布概率, 最常用的是二体约化概率密度.

$$g_{2\mu}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n_{2\mu}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) / \langle n \rangle^2 \quad (5.2.52)$$

相关函数具有如下的规一化关系

$$\begin{aligned} \int d^{3k} \mathbf{r} g_k(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_k) &= \frac{1}{\langle n \rangle^2} \cdot \left\langle \frac{N!}{(N-k)!} \right\rangle \\ \int d^6 \mathbf{r} g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{\langle n \rangle^2} \cdot \left\langle \frac{N!}{(N-2)!} \right\rangle = \frac{1}{\langle n \rangle^2} \langle N(N-1) \rangle \simeq V^2 \end{aligned} \quad (5.2.53)$$

因正则系综的结果和巨正则系综的结果在 $\langle N \rangle$ 很大时 (宏观系统) 几乎完全一致, 以下的讨论中, 如果不做特别说明, 则相关公式对两个系综都可用. 由二体相关函数的物理含义, 可知以任一粒子为中心的 $r \rightarrow r + dr$ 之间平均粒子数为:

$$\frac{N}{V} g(r) 4\pi r^2 dr$$

$g(r)$ 可由衍射实验来测量, 也可用理论计算.

为了求出二体关联函数, 建立 $g_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 的方程如下:

$$\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} n_{k,N}(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_k, T, V) \\ &= \frac{1}{Z_N} \frac{N!}{(N-k)!} \int d^3 \mathbf{r}_{k+1} \cdots d^3 \mathbf{r}_N \sum_{j=2}^N \left(-\beta \frac{\partial u_{ij}}{\partial \mathbf{r}_1} \right) e^{-\beta U_N} \\ &= \sum_{j=2}^k \left(-\beta \frac{\partial u_{ij}}{\partial \mathbf{r}_1} \right) \frac{1}{Z_N} \frac{N!}{(N-k)!} \int d^3 \mathbf{r}_{n+1} \cdots d^3 \mathbf{r}_N e^{-\beta U_N} \\ &+ \sum_{j=k+1}^N \frac{1}{Z_N} \frac{N!}{(N-k)!} \int d^3 \mathbf{r}_{k+1} \cdots d^3 \mathbf{r}_N \left(-\beta \frac{\partial u_{ij}}{\partial \mathbf{r}_1} \right) e^{-\beta U_N} \\ &= -\beta \sum_{j=2}^k \frac{\partial u_{ij}}{\partial \mathbf{r}_1} n_{k,N}(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_k, T, V) - \beta \frac{1}{Z_N} \frac{N! (N-k)}{(N-k)!} \int d^3 \mathbf{r}_{k+1} \int d^3 \mathbf{r}_{k+2} \cdots d^3 \mathbf{r}_N e^{-\beta U_N} \\ &= -\beta \sum_{j=2}^k \frac{\partial u_{ij}}{\partial \mathbf{r}_1} n_{k,N}(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_k, T, V) - \beta \int d^3 \mathbf{r}_{k+1} \frac{\partial u_{1,k+1}}{\partial \mathbf{r}_1} n_{k+1,N}(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_k, T, V) \end{aligned}$$

于是:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\partial \mathbf{r}_1} &= -\beta \frac{\partial u_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \beta \int d^3 \mathbf{r}_3 \frac{\partial u_{13}}{\partial \mathbf{r}_1} n_{3,N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \\ -\frac{1}{\beta g(r_{12})} \frac{\partial g(r_{12})}{\partial \mathbf{r}_1} &= \frac{\partial u_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} + \frac{\bar{n}}{g(r_{12})} \int d^3 \mathbf{r}_3 \frac{\partial u_{13}}{\partial \mathbf{r}_1} P_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \end{aligned} \quad (5.2.54)$$

这个方程在正则分布下导出, 对于巨正则分布也成立. 这是一个方程链, 即二体关联函数依赖于三体关联函数, 三体关联函数依赖于四体关联函数, 等等. 为了求解, 必须在某一阶截断, Kirkwood 引入下述近似,

$$g_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = g_2(r_{12})g_2(r_{13})g_2(r_{23})$$

则方程成为如下的闭合方程

$$-\frac{1}{\beta g(r_{12})} \frac{\partial g_2(r_{12})}{\partial \mathbf{r}_1} = \frac{\partial u(r_{12})}{\partial \mathbf{r}_1} + \bar{n} \int d^3 \mathbf{r}_3 \frac{\partial u(r_{13})}{\partial \mathbf{r}_1} g_2(r_{13})g_2(r_{23})$$

这一方程称为 BBGKY 方程 (Bogoliubov, Born, Green, Kirkwood, Yvon), BBGKY 方程是封闭的微分积分方程, 可以数值求解, 也可由此得到一些一般结果, 对于硬球势, 数值计算的结果见图 5.2.5.

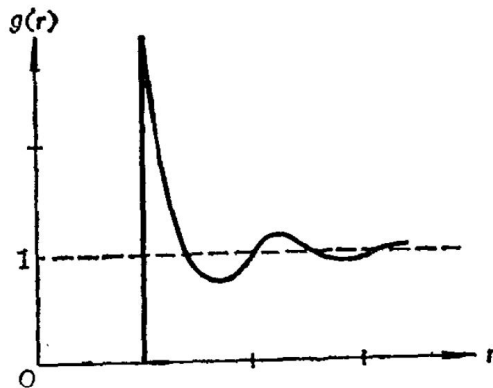


图 5.2.5:

如果在更高阶截断, 则所的方程过于复杂, 求解较为困难. 下节将介绍另外的一些计算方法.

5.3 对分布函数, 结构函数与其他物理量的联系

对分布函数
结构函数
渗透压强
粒子数的涨落
压缩率

对分布函数包含了很多热力学的信息. 对于二体相互作用系统, 系统的内能可以写为

$$\begin{aligned}
 E &= \langle H \rangle \\
 &= \frac{3}{2}NkT + \frac{1}{2}nN \int d\mathbf{r} u(r)g(r) \\
 &= \frac{3}{2}NkT + 2\pi nN \int dr r^2 u(r)g(r)
 \end{aligned} \tag{5.3.1}$$

系统的压强为

$$\begin{aligned}
 \frac{p}{kT} &= n - \frac{\beta}{3VZ_N} \int d\mathbf{r}^N \left(\sum_{i,j} \frac{\partial u(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \cdot r_{ij} \right) e^{-\beta U} \\
 &= n - \frac{n^2}{6kT} \int d\mathbf{r} r u'(r)g(r) \\
 &= n - \frac{2\pi n^2}{3kT} \int_0^\infty dr r^3 u'(r)g(r)
 \end{aligned} \tag{5.3.2}$$

这就是系统的物态方程.

从巨正则系综出发, 粒子数的涨落为

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = kT \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V} = -kT \frac{\langle N \rangle^2}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, \langle N \rangle} \tag{5.3.3}$$

因 $n = \frac{\langle N \rangle}{V}$, $dV = -\frac{V^2}{\langle N \rangle} dn$, 则

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \langle N \rangle kT \left(\frac{\partial n}{\partial P} \right)_T \tag{5.3.4}$$

可以证明

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \langle N \rangle \left(1 + n \int d\mathbf{r} (g(\mathbf{r}) - 1) \right) \tag{5.3.5}$$

比较上述两个结果, 得到

$$n \int d\mathbf{r} (g(\mathbf{r}) - 1) = nkTK_T - 1 \tag{5.3.6}$$

这里

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \equiv \frac{1}{n} \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_T > 0 \tag{5.3.7}$$

为等温压缩率. 通过对压缩率方程积分, 也可以得到系统的物态方程. 这一方程应与(5.3.2)一致, 这称为热力学自洽关系, 可以作为检验各种近似方法好坏的一个判据.

二粒子分布函数也可以写成平均值的形式

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{V^2}{N^2} \left\langle \sum_{i,j;i \neq j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \right\rangle \quad (5.3.8)$$

对于均匀系统, 对分布函数只依赖于 \mathbf{r} 和 \mathbf{r}' 之差. 在此情况下有 $g(\mathbf{r})$.

$$g(\mathbf{r}) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i,j;i \neq j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle \quad (5.3.9)$$

现在, 引入结构函数. 系统的密度算符为

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (5.3.10)$$

其傅里叶变换是^①

$$n_{\mathbf{q}} = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} n(\mathbf{r}) = \sum_l e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_l} \quad (5.3.11)$$

当 $\mathbf{q} = 0$ 时,

$$n_0 = N \quad (5.3.12)$$

是均匀密度的傅里叶变换. 记 $\Delta n(\mathbf{r}) \equiv n(\mathbf{r}) - N/V$ 为密度相对于均匀密度的涨落. 对于 $\mathbf{q} \neq 0$, $n_{\mathbf{q}} = \Delta n_{\mathbf{q}}$. 定义静态结构因子为

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \langle \Delta n_{\mathbf{q}} \Delta n_{-\mathbf{q}} \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum_l e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_l} \right|^2 \right\rangle \quad (5.3.13)$$

^① 在本书中, 定义实空间函数 $f(\mathbf{r})$ 的傅里叶变换 $f_{\mathbf{q}} \equiv f(\mathbf{q})$ 为

$$f_{\mathbf{q}} = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} f(\mathbf{r})$$

其逆变换为

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} f_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$$

其中 V 是体积 (二维空间时为面积, 一维时为长度), 当体积 $V \rightarrow \infty$ 时, 逆变换成为

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int d\mathbf{q} f(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$$

其中的 $f_{\mathbf{q}}$ 主要用在记为对 \mathbf{q} 求和的公式中, 而 $f(\mathbf{q})$ 主要用在记为对 \mathbf{q} 积分的公式中. 实际计算总是对于 \mathbf{q} 的积分.

第二个等号应排除 $\mathbf{q} = 0$. (5.3.13)可以变换为

平均力势

$$\begin{aligned}
 S(\mathbf{q}) &= \frac{1}{N} \sum_{ij; i \neq j} \langle e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \rangle + 1 \\
 &= \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \frac{1}{N} \sum_{ij; i \neq j} \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \rangle + 1 \\
 &= \frac{N-1}{V^2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} g(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + 1 \\
 &= 1 + n \int d\mathbf{r} g(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \\
 &= 1 + n \int d\mathbf{r} (g(\mathbf{r}) - 1) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} + nV\delta_{\mathbf{q},0}
 \end{aligned}$$

这里的最后一项 $nV\delta_{\mathbf{q},0} = N\delta_{\mathbf{q},0} = \frac{1}{N} \langle n_0^2 \rangle \delta_{\mathbf{q},0}$, 对应 $\mathbf{q} = 0$, 应该排除. 这样就得到了均匀系统对分布函数的傅立叶变换与静态结构因子的关系

$$\begin{aligned}
 S(q) &= 1 + n \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} (g(r) - 1) \\
 &= 1 + \frac{4\pi n}{q} \int_0^\infty dr r \sin(qr) (g(r) - 1)
 \end{aligned} \tag{5.3.14}$$

当 $q \rightarrow \infty$ 时, $S(q) \rightarrow 1$. 对(5.3.14)做逆傅里叶变换, 就能得到对分布函数 $g(r)$

$$\begin{aligned}
 g(r) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{q} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \left[\frac{S(q) - 1}{n} \right] \\
 &= 1 + \frac{1}{2\pi^2 nr} \int_0^\infty dq q \sin(qr) [S(q) - 1]
 \end{aligned} \tag{5.3.15}$$

利用(5.3.6)和(5.3.14), 还可得到

$$\lim_{q \rightarrow 0} S(q) = nkT\chi_T \tag{5.3.16}$$

结构函数 $S(k)$ 可以直接通过散射实验测量, 由测得的 $S(k)$, 通过傅里叶变换, 就能够得到对关联函数.

习题: 请考虑怎样用 X 射线衍射测量 $g(r)$, 并给出有关公式的推导.

5.4 平均力势

在液态物理中, 一个常用的物理量是所谓平均力势(Potential of mean force), 通常记为 $w(r)$, 直接由对分布函数定义

$$g(r) = e^{-\beta w(r)} \tag{5.4.1}$$

即

$$w(r) = -kT \ln g(r) \quad (5.4.2)$$

由定义, 对于 N 个粒子的系统, $g(r)$ 为

$$g(r_{12}) = \frac{V^2}{Z} \int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)} \quad (5.4.3)$$

其中的 $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, $r_{12} = |\mathbf{r}_{12}|$. 把 $w(r)$ 看做粒子 2 固定时, 粒子 1 所受的力的势能, 则粒子 1 所受的力为

$$\begin{aligned} -\nabla_1 w(r) &= \frac{\int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N (-\nabla_1 U(\mathbf{r}^N)) e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)}}{\int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)}} \\ &= \langle -\nabla_1 U(\mathbf{r}^N) \rangle_{1,2} \end{aligned} \quad (5.4.4)$$

∇_1 表示对于 \mathbf{r}_1 求梯度. 这个表达式可以解释为在固定粒子 2 时, 其他 $N-2$ 个粒子的每一个位形下粒子 1 所受的力对于所有位形的平均. 而 $w(r)$ 就是这个平均力的势能. $w(r)$ 也可以理解为在给定了粒子数 N , 体积 V 和温度 T 的条件下, 把粒子 1 和粒子 2 从相距无穷远移动到相距为 r_{12} 所做的可逆功. 为了看清这一点, 注意到固定粒子 1 和粒子 2, 其余 $N-2$ 个粒子的自由能为

$$F(r_{12}) = -kT \ln \int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)} + F_0(N-2) \quad (5.4.5)$$

其中 $F_0(N-2)$ 为与位形无关的部分, 来自 $N-2$ 个粒子的动量的贡献. 于是有

$$\begin{aligned} w(r_{12}) &= F(r_{12}) - F(\infty) \\ -\nabla_{12} w(r_{12}) &= -\nabla_{12} F(r_{12}) \end{aligned} \quad (5.4.6)$$

这里 ∇_{12} 表示对于 \mathbf{r}_{12} 求梯度. 由热力学, 自由能的改变为对系统做的可逆功 (极小功), 而在粒子数, 体积和温度固定时, 粒子 1 和 2 之间的无穷小位移 $d\mathbf{r}_{12}$ 导致自由能改变

$$dF = \nabla_{12} F(r_{12}) \cdot d\mathbf{r}_{12} \quad (5.4.7)$$

这就是与此改变所对应的对系统做的极小功, 而其负值,

$$\delta W_{\text{rev}} = -\nabla_{12} F(r_{12}) \cdot d\mathbf{r}_{12} = -\nabla_{12} w(r_{12}) \cdot d\mathbf{r}_{12} \quad (5.4.8)$$

就是 $N-2$ 个粒子的系统对于粒子 1 和 2 之间的无穷小位移所做的极大功.

$w(r)$ 要比粒子之间的直接相互作用势 $u(r)$ 复杂很多, 这是因为计入了其他 $N-2$ 个粒子的位形对于粒子 1 和 2 的影响. 在密度极低的情形下, $g(r) \rightarrow \exp\{-\beta u(r)\}$, $w(r) \rightarrow u(r)$. 对于硬球系统, $w(r)$ 在 r 小于 2 倍硬球直径时, 1 和 2 硬球之间不可能有其他硬球进入, 形成排空效应, 对应的 $w(r)$ 是吸引相互作用, 这种相互作用称为排空相互作用, 排空相互作用及其效应近年来得到深入研究, 特别是当另外的粒子的尺寸远小于粒子 1 和 2 时, 有一些特殊的表现 (见马红孺胶体排空相互作用理论与计算《物理学报》, 2016, 65(18): 184701. doi: 10.7498/aps.65.184701).

5.5 OZ 方程

理论上计算对分布函数的方法通常有数值模拟方法, 如蒙特卡洛方法和分子动力学方法, 密度泛函理论方法, 积分方程方法等. 其中积分方程方法比较简单, 也较常用. 除了对分布函数外, 还可以引入总相关函数 $h(r)$, 定义为

$$h(r) = g(r) - 1 \quad (5.5.1)$$

显然, 当 $r \rightarrow \infty$ 时, $h(r) \rightarrow 0$. $h(r)$ 代表了两个相距为 r 的粒子之间的关联. 与总相关函数对应, 可以引入直接相关函数 $c(r)$, 它与总相关函数由下式联系

$$h(r) = c(r) + n \int d\mathbf{r}' c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) h(r') \quad (5.5.2)$$

这一公式称为 Ornstein-Zernike(简称 OZ) 方程[?], 此处可以看作是直接相关函数 $c(r)$ 的定义. OZ 方程的傅里叶变换为

$$h(q) = c(q) + nc(q)h(q) \quad (5.5.3)$$

由此可得

$$h(q) = \frac{c(q)}{1 - nc(q)} \quad (5.5.4)$$

以及

$$(1 + nh(q))(1 - nc(q)) = 1 \quad (5.5.5)$$

OZ 方程中包含两个未知函数 $h(r)$ 和 $c(r)$, 为了求得相关函数 $h(r)$, 还需要引入一个 h 和 c 之间的方程, 称为闭合方程. 对于二体相互作用体系, 可以证明 [?, ?], 严格的闭合方程是

$$g(r) = e^{-\beta u(r) - c(r) + h(r) + b(r)} \quad (5.5.6)$$

式中 $u(r)$ 为二体相互作用势, $b(r)$ 称为桥函数. 这一闭合关系可以通过集团展开来得到, 也可以从密度泛函理论推出. 桥函数 $b(r)$ 的名称来源于集团展开中的桥图. 这个方程的推导过程比较长, 不在这里做详细推导, 有兴趣的读者可以参看统计物理的专门著作.

如果忽略桥函数 $b(r)$, 得到的结果称为超网链 (Hypernetted chain, 简称 HNC) 方程

$$g(r) = e^{-\beta u(r) - c(r) + h(r)} \quad (5.5.7)$$

把(5.5.7)对 $h(r) - c(r)$ 线性化, 得到的结果为 Percus-Yevick(简称 PY) 方程[?]

$$g(r) = e^{-\beta u(r)} [1 + h(r) - c(r)] = e^{-\beta u(r)} (g(r) - c(r)) \quad (5.5.8)$$

或

$$c(r) = g(r)(1 - e^{\beta u(r)}) \quad (5.5.9)$$

总相关函数
直接相关函数
Ornstein-Zernike
桥函数
超网链方程
Percus-Yevick 方程

对于硬球相互作用, 通常 PY 方程给出比较精确的结果. 而对于长程相互作用体系, 则 HNC 方程的结果更好一些. 为了得到更精确的结果, 人们还提出了很多不同的近似闭合关系, 其中比较著名的有 Rogers-Young(RY) 方程 [?]

$$g(r) = e^{-\beta u(r)} \left(1 + \frac{e^{f(r)[h(r)-c(r)]} - 1}{f(r)} \right) \quad (5.5.10)$$

其中 $f(r) = 1 - \exp\{-\lambda r\}$. 方程中引入的参数 λ 可以由热力学自洽关系决定. 另一个参数更多的关系由 Verlet 给出 [?, ?]

$$g(r) = e^{-\beta u(r) + Y} \quad (5.5.11)$$

$$Y = (h(r) - c(r)) - A(h(r) - c(r))^2 \frac{1 + \lambda(h(r) - c(r))}{1 + \mu(h(r) - c(r))}$$

其中 A , λ 和 μ 为三个参数, 通过热力学自洽关系来确定. 实际上, 热力学自洽关系只有当精确得到 $g(r)$ 时才能完全满足. 利用热力学自洽关系确定参数的具体做法是: 通过调节参数, 使得两种途径得到的物态方程的差别取极小, 则对应的参数即为所求的参数, 而极小值的数字可以判定对应的闭合关系的好坏.

在低密度极限下, 对于汤川势还可以引入更简单的近似—平均球近似 (MSA)

$$c(r) = e^{-\beta u(r)} \quad r > 2a \quad (5.5.12)$$

通常, 对于排斥相互作用如汤川相互作用, RY 方程能给出非常好的结果.

求解 OZ 方程通常采用迭代解法, 即先猜一个直接关联函数 $c(r)$, 由 OZ 方程可以算出总相关函数 $h(r)$, 再代入闭合关系可以得到新的 $c(r)$. 反复迭代到收敛为止. 对于密度较小的系统, 这个迭代过程收敛很快; 当密度较高时, 收敛较慢, 甚至不收敛, 这时, 需要一些特别的处理方法.

5.6 硬球液体 PY 截断下 OZ 方程的精确解: Baxter 方法

对于硬球势, PY 方程可以精确求解, 最早解出这个方程的是 Everett Thiele (Everett Thiele Equation of State for Hard Spheres J. Chem. Phys. 39, 474 (1963); <https://doi.org/10.1063/1.1734272>) 这节介绍由 Baxter 建议的方法 (R J Baxter Ornstein-Zernike Relation for a Disordered Fluid Australian Journal of Physics 21(5) 563 - 570 (1968)).

对 OZ 方程(5.5.2)作傅里叶变换, 注意到 $c(r)$, $h(r)$ 仅仅是 r 的大小 r 的函数, 其傅里叶变换 $c(k)$, $h(k)$ 也仅仅是 k 的大小 k 的函数.

$$c(k) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} c(r) = \frac{4\pi}{k} \int_0^\infty \sin(kr) c(r) r dr \quad (5.6.1)$$

对(5.6.1)做分部积分

$$\begin{aligned} c(k) &= -\frac{4\pi}{k} \int_0^{\infty} \sin(kr) d \left[\int_r^{\infty} c(s) s ds \right] \\ &= -\frac{4\pi}{k} \sin(kr) \int_r^{\infty} c(s) s ds \Big|_0^{\infty} + 4\pi \int_0^{\infty} \cos(kr) I(r) dr \\ &= 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikr} I(r) dr \end{aligned} \quad (5.6.2)$$

其中

$$I(r) = \int_r^{\infty} s c(s) ds \quad (5.6.3)$$

注意 $c(r)$ 只定义在 $r \geq 0$, 为了把定义扩展到 $r < 0$, 定义 $c(-r) = c(r)$, 即把 $c(r)$ 偶延拓到 $r < 0$, 于是就有, $I(-r) = I(r)$, 从而可以得到(5.6.2)的最后一步. 同理, 对于 $h(r)$, 有

$$h(k) = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikr} J(r) dr \quad (5.6.4)$$

其中

$$J(r) = \int_r^{\infty} s h(s) ds \quad (5.6.5)$$

且选择满足 $h(-r) = h(r)$, 使得 $J(-r) = J(r)$. 傅里叶变换后的 OZ 方程成为

$$h(k) = c(k) + nc(k)h(k) \quad (5.6.6)$$

这个方程可以改写成

$$(1 + nh(k))(1 - nc(k)) = 1$$

记

$$A(k) = (1 - nc(k))$$

则

$$(1 + nh(k))A(k) = 1 \quad (5.6.7)$$

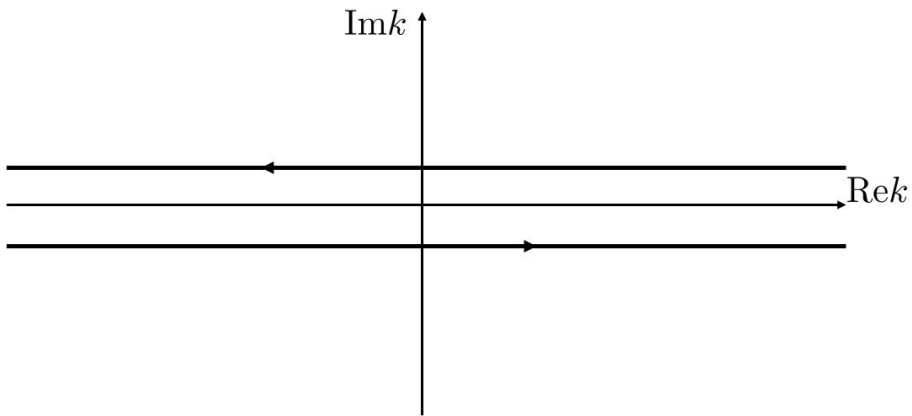
利用 $I(r)$ 为偶函数, 可知 $A(k)$ 是 k 的偶函数

$$A(k) = 1 - 2\pi n \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikr} I(r) dr = A(-k) \quad (5.6.8)$$

到此为止的结果是一般的, 没有用到硬球相互作用和 PY 闭合关系. 对于硬球相互作用, 已经知道当 $r > \sigma$ 时 $c(r) = 0$, 于是 $I(r)$ 和 $A(k)$ 成为

$$I(r) = \int_r^{\sigma} s c(s) ds \quad (5.6.9)$$

$$A(k) = 1 - 4\pi n \int_0^{\sigma} \cos(kr) I(r) dr \quad (5.6.10)$$

图 5.6.1: $\ln A(k)$ 在实轴附近的条形区域解析

来考察函数 $A(k)$ 在复 k 平面上的行为. 令 $k = p + iq$, p 和 q 是实变量, 由于 $A(k)$ 是有限区间上的傅里叶积分, 所以, 在整个复平面上都没有奇点. 同时, 在实轴上 ($q = 0$) 也没有零点, 这是因为 $1 + nh(k) = 1/A(k)$ 为静态结构因子 $S(k)$, 这是一个对于所有 k 都有限的函数. 由(5.6.10)可知, 对于任意有限的 q 附近的一个条形区域, $A(k)$ 在 $|p| \rightarrow \infty$ 时一致趋于 1, 因此, $\ln A(k)$ 在实轴附近的一个条形区域内是解析的. 这样, 对于如图围绕实轴的闭合曲线, 由柯西定理,

$$\ln A(k) = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{\ln A(k')}{k' - k} dk' \quad (5.6.11)$$

令

$$\begin{aligned} \ln Q(k) &= \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\epsilon-\infty}^{-i\epsilon+\infty} \frac{\ln A(k')}{k' - k} dk' \\ \ln P(k) &= -\frac{1}{2\pi i} \int_{i\epsilon-\infty}^{i\epsilon+\infty} \frac{\ln A(k')}{k' - k} dk' \end{aligned} \quad (5.6.12)$$

因 $A(k)$ 是 k 的偶函数, 所以

$$\ln P(k) = \ln Q(-k) \quad (5.6.13)$$

即

$$A(k) = Q(k)Q(-k) \quad (5.6.14)$$

在 $|q| < \epsilon$ 的条形区域内, 当 $|p| \rightarrow \infty$ 时, 由(5.6.12)可知 $\ln Q(k) \sim 1/p$, 或 $Q(k) \sim 1 - \mathcal{O}(p^{-1})$, 所以, 可以对函数 $1 - Q(k)$ 作逆傅里叶变换. 定义函数 $Q(r)$ 为

$$2\pi n Q(r) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikr} [1 - Q(-k)] dk \quad (5.6.15)$$

由(5.6.12), 若 k 为实数, 则 $Q(k)^* = Q(-k)$, 从而 $Q(r)$ 是一实函数. 同样由 (5.6.12), $\ln Q(k)$ 从而 $Q(k)$ 在实轴及上半平面解析, 而 $Q(-k)$ 在实轴及下半平面解析. 当 $|k| \rightarrow \infty$ 时, $1 - Q(-k) \rightarrow 0$, 所以, 对于 $r < 0$, (5.6.12) 的积分可以在下半平面闭合, 从而得到

$$Q(r) = 0, \quad r < 0 \quad (5.6.16)$$

注意到 $Q(k)$ 在实轴及上半平面没有零点, $A(k)$ 解析, 从而在上半平面上,

$$Q(-k) = A(k)/Q(k) \quad (5.6.17)$$

解析. 这是一个与下半平面不同的解析函数. 由式(5.6.8)可知, $A(k)$ 在上半平面依照 $e^{-ik\sigma} = e^{-ip\sigma} e^{q\sigma}$ 的方式增长. 而 $Q(k)$ 随 $|k| \rightarrow \infty$ 而趋于 1, 从而 $Q(-k)$ 也依照 $e^{-ik\sigma} = e^{-ip\sigma} e^{q\sigma}$ 的方式增长. 当 $r > \sigma$ 时, (5.6.15) 中的积分有因子 $e^{-q(r-\sigma)}$, 在 $q \rightarrow \infty$ 时趋于 0, 从而可以把积分在上半平面闭合, 得到

$$Q(r) = 0, \quad r > \sigma \quad (5.6.18)$$

对 (5.6.15) 反变换得到

$$Q(k) = 1 - 2\pi n \int_0^\sigma e^{ikr} Q(r) dr \quad (5.6.19)$$

分别把(5.6.8)的 $A(k)$ 和(5.6.19)的 $Q(k)$ 代入(5.6.14)的两边, 乘以 e^{ikr} , 并对 k 积分, 得到

$$I(r) = Q(r) - 2\pi n \int_0^\sigma Q(s)Q(s-r) ds \quad (5.6.20)$$

另一方面, 方程(5.6.7)意味着

$$Q(-k)(1 + nh(k)) = 1/Q(k) \quad (5.6.21)$$

在方程两边乘以 e^{ikr} 并对 k 积分, 注意到方程的右边为一上半平面的解析函数, 所以在 $r > 0$ 时, 从上半平面闭合积分路径, 得到右边的积分为 0. 对左边积分得到

$$-Q(r) + J(r) - 2\pi n \int_0^\sigma Q(s)J(|r-s|) ds = 0, \quad r > 0 \quad (5.6.22)$$

把方程(5.6.20)和(5.6.22)分别对 r 求导, 得到

$$rc(r) = -Q'(r) + 2\pi n \int_r^\sigma Q'(s)Q(s-r) ds, \quad 0 < r < \sigma \quad (5.6.23)$$

$$rh(r) = -Q'(r) + 2\pi n \int_0^\sigma (r-s)h(|r-s|)Q(s) ds, \quad r > 0 \quad (5.6.24)$$

这里 $Q'(r) = dQ(r)/dr$. 对于 $0 < r < \sigma$, $h = -1$, 代入方程(5.6.24)得到 $Q(r)$ 的方程

$$r = Q'(r) + 2\pi n \int_0^\sigma (r-s)Q(s) ds, \quad 0 < r < \sigma \quad (5.6.25)$$

方程的解为

$$Q'(r) = ar + b \quad (5.6.26)$$

其中

$$a = 1 - 2\pi n \int_0^\sigma Q(s) ds, \quad b = 2\pi n \int_0^\sigma sQ(s) ds \quad (5.6.27)$$

对 $Q'(r)$ 积分, 利用边界条件 $Q(\sigma) = 0$, 得到

$$Q(r) = \frac{1}{2}a(r^2 - \sigma^2) + b(r - \sigma) \quad (5.6.28)$$

再代入 a 和 b 的表达式, 得到 a 和 b 的线性方程组, 求解得到

$$a = \frac{1 + 2\phi}{(1 - \phi)^2}, \quad b = \frac{-3\sigma\phi}{2(1 - \phi)^2} \quad (5.6.29)$$

把 $Q(r)$ 代入(5.6.23), 简单计算就得到 $c(r)$

$$c(r < \sigma) = -\left[\lambda_1 \left(1 + \frac{1}{2}\phi x^3\right) + \lambda_2 x\right] \quad (5.6.30)$$

静态结构因子 $S(k) = 1 + nh(k)$, 由(5.6.7)和(5.6.14)

$$S(k) = \frac{1}{A(k)} = \frac{1}{Q(k)Q(-k)}$$

$S(0) = 1/Q(0)^2$, 由(5.6.19)得到

$$\begin{aligned} Q(0) &= 1 - 2\pi n \int_0^\sigma Q(r) dr \\ &= \frac{1 + 2\phi}{(1 - \phi)^2} \end{aligned} \quad (5.6.31)$$

即

$$S(0) = \frac{(1 - \phi)^4}{(1 + 2\phi)^2} \quad (5.6.32)$$

5.7 密度泛函理论

1964年, Kohn 和 Hohenberg[?] 证明了量子多体系统的基态的密度与外势之间的一一对应, 这意味着量子多体系统的基态能量可以写成密度的泛函极小值. Mermin 在 1965年 [?] 将其推广到有限温度情形, 证明了多体系统的平衡态的密度与外势场的一一对应, 即自由能可以写成密度的泛函极小值. 这一节介绍有限温度的密度泛函理论.

在给定粒子数 N , 体积 V 和温度 T 时, 系统的自由能

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln Z_C \\ &= E - TS \\ &= \langle H \rangle + kT \langle \ln P \rangle \\ &= \langle (H + kT \ln P) \rangle \end{aligned} \quad (5.7.1)$$

这里的 $\langle \dots \rangle$ 表示对于哈密顿 H 的正则分布的平均, 其具体形式是

$$\langle \dots \rangle = \frac{1}{Z_C} \int \frac{d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N}{N! h^{3N}} e^{-\beta H} (\dots) \quad (5.7.2)$$

其中的积分元 $d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$ 表示对于所有 N 个粒子的位置和动量的积分, P 是正则分布函数,

$$Z_C = \int \frac{d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N}{N! h^{3N}} e^{-\beta H} \quad (5.7.3)$$

为配分函数. 在量子统计中

$$\begin{aligned} \langle \dots \rangle &= \frac{1}{Z_C} \text{Tr} e^{-\beta H} (\dots) \\ Z_C &= \text{Tr} e^{-\beta H} \end{aligned} \quad (5.7.4)$$

下面的表述中, 利用量子统计的写法, 在经典情形下, Tr 代表积分 $\int d\mathbf{r} d\mathbf{p} / N! h^{3N}$. 系统的哈密顿量可以写成

$$H = H_s + H_e \quad (5.7.5)$$

其中, H_s 为系统的动能与粒子间相互作用能量之和, H_e 为外势, 即系统的粒子所受到的外部作用的势能, H_e 可以写为

$$H_e = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \quad (5.7.6)$$

此处 $v(\mathbf{r}_i)$ 是第 i 个粒子所受到的外部作用势. 粒子的密度算符定义为

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (5.7.7)$$

其平均值为系统中粒子的密度, 记为

$$n(\mathbf{r}) = \langle n(\mathbf{r}) \rangle \quad (5.7.8)$$

利用密度算符, H_e 可以写成

$$H_e = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) = \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \quad (5.7.9)$$

其平均值为

$$\langle H_e \rangle = \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) \langle n(\mathbf{r}) \rangle = \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \quad (5.7.10)$$

现在, 设想有两个不同的外势 $v(\mathbf{r})$ 和 $v'(\mathbf{r})$, 对应有两个不同的哈密顿量 H 和 H' , 其正则概率分布分别是

$$P = \frac{e^{-\beta H}}{\text{Tr} e^{-\beta H}}, \quad P' = \frac{e^{-\beta H'}}{\text{Tr} e^{-\beta H'}} \quad (5.7.11)$$

对于这两个分布, 有如下的极值定理 (见附录):

$$\text{Tr} P'(H + kT \ln P') > \text{Tr} P(H + kT \ln P) = F, \quad P' \neq P \quad (5.7.12)$$

把 P 和 P' 互换, H 与 H' 互换, 有

$$\text{Tr} P(H' + kT \ln P) > \text{Tr} P'(H' + kT \ln P') = F', \quad P' \neq P \quad (5.7.13)$$

对于一个确定的系统 (粒子之间的相互作用和粒子数给定), 给定外势 $v(\mathbf{r})$, 也就给定了哈密顿量 H , 于是就对应的有密度 $n(\mathbf{r}) = \langle n(\mathbf{r}) \rangle$. 反过来, 如果指定了一个密度分布 $n(\mathbf{r})$, 那么, 能够给出这个密度的外势 $v(\mathbf{r})$ 是否唯一? 从 Kohn-Hohenberg 到 Mermin 的工作回答了这个问题, 答案是唯一, 也就是说, 给定一个密度 $n(\mathbf{r})$, 就唯一的对应着一个产生这个密度的外势 $v(\mathbf{r})$. 在泛函意义下, 密度 $n(\mathbf{r})$ 与外势 $v(\mathbf{r})$ 是一一对应的. 我们来证明这个结论. 用反证法, 假定有两个不同的外势 $v(\mathbf{r})$ 和 $v'(\mathbf{r})$ 都能产生同一个密度 $n(\mathbf{r})$, 于是由极值定理

$$\begin{aligned} \text{Tr} P'(H_s + H_e + kT \ln P') &= \text{Tr} P'(H_s + H'_e + kT \ln P') + \text{Tr} P'(H_e - H'_e) \\ &= F' + \int (v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} > F \end{aligned}$$

即

$$F' - F > \int (v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

同理

$$\begin{aligned} \text{Tr} P(H_s + H'_e + kT \ln P) &= \text{Tr} P(H_s + H_e + kT \ln P) + \text{Tr} P(H'_e - H_e) \\ &= F - \int (v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} > F' \end{aligned}$$

即

$$F - F' > - \int (v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

这两个不等式相互矛盾, 所以原假定不成立, 也就是说 $v(\mathbf{r})$ 和 $v'(\mathbf{r})$ 相同 (当然, 二者可以相差一个常数, 在这种情况下 P 和 P' 相同, 实际上是同一个外势).

由这个定理, 可以做出如下论证: 给定了一个密度 $n(\mathbf{r})$, 也就决定了给出这个密度的外势 $v(\mathbf{r})$, 从而确定了一个哈密顿量 $H_s + H_e$, 进而可以得到自由能 F . 或者, 给定一个密度, 就唯一对应于一个自由能 F , 自由能 F 是密度的泛函. 自由能 F 可以写成

$$\begin{aligned} F[n(\mathbf{r})] &= \text{Tr } P(H_s + H_e + kT \ln P) \\ &= \text{Tr } P(H_s + kT \ln P) + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (5.7.14)$$

记

$$F_s[n(\mathbf{r})] = \text{Tr } P(H_s + kT \ln P) \quad (5.7.15)$$

则

$$F[n(\mathbf{r})] = F_s[n(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \quad (5.7.16)$$

这里的 $F_s[n(\mathbf{r})]$ 仅仅是密度的泛函, 也就是说, 这个泛函的具体形式只取决于系统本身, 而与实际的外势无关, 实际的外势用以确定密度的具体形式, 代入这个泛函得到 F_s 的数值进而得到 F 的数值. 这是一个非常了不起的结果, 它意味着, 对于给定了相互作用的粒子系统, 存在一个内禀的密度的泛函 $F_s[n(\mathbf{r})]$, 而极值条件则告诉我们, 在取定外势后, 实际的密度是由 $F[n(\mathbf{r})]$ 取极小得到. 如果能够知道 $F_s[n(\mathbf{r})]$ 的形式, 则求自由能的问题就成为简单的泛函极值问题了. 实际计算时, 需要注意到我们的系统是给定粒子数 N 的系统, 所以还要加上 $\int n(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = N$ 的限制. 如果我们把系统改为开放系统, 则这个限制可以取消. 对应的内禀泛函是广势泛函 $\Omega_s[n(\mathbf{r})]$, 与 $F_s[n(\mathbf{r})]$ 的关系是

$$\Omega_s[n(\mathbf{r})] = F_s[n(\mathbf{r})] - \mu \int n(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \quad (5.7.17)$$

μ 是系统的化学势.

但是, 不幸的是, 以上的证明过程并不能提供任何关于 $F_s[n(\mathbf{r})]$ 的具体形式的信息, 而仅仅是证明了这个泛函的存在和唯一. 对于实际问题, 还需要利用各种办法去寻找这个泛函的具体形式. 在实际应用中, 常常把 $F_s[n(\mathbf{r})]$ 写成

$$F_s[n(\mathbf{r})] = F_{id}[n] + F_{ex}[n] \quad (5.7.18)$$

其中 F_{id} 为理想气体的内禀自由能泛函, 可以精确求出, F_{ex} 称为过量 (excess) 自由能, 是理想气体之外的部分, 这部分无法精确给出, 通常采用各种近似方案来得到.

作为一个简单例子, 这里给出 F_{id} 的计算. 在给定外势 $v(\mathbf{r})$ 下, N 个无结构, 无相互作用的粒子的哈密顿量为

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_i v(\mathbf{r}_i)$$

对应的正则配分函数是

$$\begin{aligned} Z_{CN} &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N e^{-\beta \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} + v(\mathbf{r}_i) \right)} \\ &= \frac{1}{N!h^{3N}} \left[\int d\mathbf{r} d\mathbf{p} e^{-\beta \left(\frac{p^2}{2m} + v(\mathbf{r}) \right)} \right]^N \\ &= \frac{(2\pi m)^{3N/2}}{N!h^{3N} \beta^{3N/2}} \left[\int d\mathbf{r} e^{-\beta v(\mathbf{r})} \right]^N = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \left[\int d\mathbf{r} e^{-\beta v(\mathbf{r})} \right]^N \end{aligned}$$

现在, 设想取 \mathbf{r} 处一个很小的体积元 ΔV 作为我们的研究对象, 在其中 $v(\mathbf{r})$ 几乎是常量, 则对于这个体积元,

$$\int d\mathbf{r} e^{-\beta v(\mathbf{r})} = e^{-\beta v(\mathbf{r})} \Delta V$$

若体积元内的粒子数为 N , 则此体积元的配分函数是

$$Z_{CN}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} e^{-N\beta v(\mathbf{r})} (\Delta V)^N \quad (5.7.19)$$

自由能为 (我们假定体积元内包含的粒子数 N 足够大, 可以使用斯特林公式)

$$F_N(\mathbf{r}) = -kT \ln Z_{CN}(\mathbf{r}) = NkT \left(\ln \left(\lambda^3 \frac{N}{\Delta V} \right) - 1 \right) + Nv(\mathbf{r})$$

由 $N = n(\mathbf{r})\Delta V$, 得到自由能密度

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}) &= \frac{F_N}{\Delta V} \\ &= kT n(\mathbf{r}) (\ln(\lambda^3 n(\mathbf{r})) - 1) + n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) \\ &= f_s(\mathbf{r}) + n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (5.7.20)$$

从而, 内禀自由能为

$$F_{id} = \int f_s(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = kT \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) (\ln(\lambda^3 n(\mathbf{r})) - 1) \quad (5.7.21)$$

利用巨正则系综, 可以给出更严格的推导. 同样设想在 \mathbf{r} 处的体积元 ΔV , 其 N 粒子正则配分函数由(5.7.19)给出, 巨配分函数为

$$\begin{aligned} Z_G(\mathbf{r}) &= \sum_{N=0}^{\infty} Z_{CN}(\mathbf{r}) e^{N\beta\mu} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! \lambda^{3N}} e^{-N\beta v(\mathbf{r})} (\Delta V)^N e^{N\beta\mu} \\ &= \exp \left\{ \frac{\Delta V e^{\beta(\mu - v(\mathbf{r}))}}{\lambda^3} \right\} \end{aligned}$$

广势函数为

$$\Omega_G(\mathbf{r}) = -kT \ln Z_G = -kT \frac{\Delta V e^{\beta(\mu - v(\mathbf{r}))}}{\lambda^3}$$

体积元内的平均粒子数

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial \Omega_G}{\partial \mu} = \frac{\Delta V e^{\beta(\mu - v(\mathbf{r}))}}{\lambda^3}$$

记粒子密度 $n(\mathbf{r}) = \langle N \rangle / \Delta V$, 解出 $v(\mathbf{r})$,

$$v(\mathbf{r}) = -kT \ln(\lambda^3 n(\mathbf{r})) + \mu$$

则广势函数密度可以写成

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{\Omega_G(\mathbf{r})}{\Delta V} = -kT n(\mathbf{r})$$

而内禀广势函数密度为

$$\begin{aligned} \phi_s(\mathbf{r}) &= \phi(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \\ &= -kT n(\mathbf{r}) + kT n(\mathbf{r}) \ln(\lambda^3 n(\mathbf{r})) - \mu n(\mathbf{r}) \\ &= kT n(\mathbf{r}) (\ln(\lambda^3 n(\mathbf{r})) - 1) - \mu n(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

再由

$$\phi_s(\mathbf{r}) = f_s(\mathbf{r}) - \mu n(\mathbf{r})$$

得到

$$f_s(\mathbf{r}) = kT n(\mathbf{r}) (\ln(\lambda^3 n(\mathbf{r})) - 1)$$

在量子多体问题中, 对于库仑相互作用的电子系统, 有大量关于内禀泛函形式的研究和结果. 在胶体和液体物理问题中, 对于硬球系统有非常细致的系统研究, 构造了若干非常精确的密度泛函的形式, 在后面的章节中会做一些介绍, 并利用这里的密度泛函理论的原理解决一些比较具体的问题.

证明极值定律

为了证明极值定理, 我们需要如下不等式(3.2.10)

$$\ln x \leq x - 1$$

由此可得

$$\text{Tr } P' \ln P - \text{Tr } P' \ln P' = \text{Tr } P' \ln \frac{P}{P'} \leq \text{Tr } P' \left(\frac{P}{P'} - 1 \right) = 0$$

即

$$\text{Tr } P' \ln P' \geq \text{Tr } P' \ln P$$

于是

$$\text{Tr } P'H + kT \text{Tr } P' \ln P' \geq \text{Tr } P'H + kT \text{Tr } P' \ln P = \text{Tr } P'H - \text{Tr } P'H - kT \text{Tr } P' \ln \text{Tr } e^{-\beta H} = F$$

$$F = -kT \ln \text{Tr } e^{-\beta H} = \text{Tr } PH + kT \text{Tr } P \ln P$$

最后得到

$$\text{Tr } P'H + kT \text{Tr } P' \ln P' \geq \text{Tr } PH + kT \text{Tr } P \ln P$$

5.8 非均匀液体

硬球系统的比较成功的密度泛函理论是所谓基本测度密度泛函, 这个理论的最简单形式是 Rosenfeld 在 1989 年建立的 [?]. 这里仅仅给出这个最简单形式, 其建立和推导过程可参看相关文献 [?, ?]. 这个理论是针对多组元硬球胶体建立的, 这里, 为简洁起见, 仅仅给出其单组元的形式. 在这个理论中, 过量自由能泛函写成加权平均密度的泛函形式

$$\frac{f_{\text{ex}}}{kT} = \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 \quad (5.8.1)$$

其中

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= -n_0 \ln(1 - n_3) \\ \Phi_2 &= \frac{n_1 n_2 - \mathbf{n}_{V1} \cdot \mathbf{n}_{V2}}{1 - n_3} \\ \Phi_3 &= \frac{n_2^3 - 3n_2 (\mathbf{n}_{V2} \cdot \mathbf{n}_{V2})}{24\pi (1 - n_3)^2} \end{aligned} \quad (5.8.2)$$

上式中用到了四个标量加权密度平均和二一个矢量加权密度平均, 分别为

$$\begin{aligned} n_\alpha &= \int w^{(\alpha)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad \alpha = 0, 1, 2, 3 \\ \mathbf{n}_{V\beta} &= \int \mathbf{w}^{(\beta)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad \beta = 1, 2 \end{aligned} \quad (5.8.3)$$

权重函数与硬球的基本测度 (体, 面) 相联系, 分别为

$$\begin{aligned}
 w^{(3)}(\mathbf{r}) &= \theta(R - r) \\
 w^{(2)}(\mathbf{r}) &= \delta(R - r) \\
 w^{(1)}(\mathbf{r}) &= \frac{w^{(2)}(\mathbf{r})}{4\pi R} \\
 w^{(0)}(\mathbf{r}) &= \frac{w^{(2)}(\mathbf{r})}{4\pi R^2} \\
 \mathbf{w}^{(2)}(\mathbf{r}) &= \frac{\mathbf{r}}{r} \delta(R - r) \\
 \mathbf{w}^{(1)}(\mathbf{r}) &= \frac{\mathbf{w}^{(2)}(\mathbf{r})}{4\pi R}
 \end{aligned} \tag{5.8.4}$$

对于均匀系统, 这个密度泛函能够给出 PY 的压缩率物态方程. 对于非均匀情形, 通过数值计算泛函极值, 能够计算密度分布及其他物理量, 例如通过求得接触密度而获得排空势等. 对于各种约束的硬球系统, 这个泛函都能给出与数值模拟符合的相当好的结果.

实际计算时, 把系统划分成小的网格, 每个格点上的密度值为一个变量, 然后计算一个多变量函数的极小值. 对于一般的三维问题, 为达到合适的精度, 网格的数目非常大从而计算量也非常大. 对于具有对称性的问题, 则可以约化为二维或一维, 能够在目前的计算能力下很快得到结果.

前已指出, CS 物态方程与数值模拟的结果符合很好, 而 PY 的压缩率方程在体积分数较大时有明显偏差. 如果能够建立一个密度泛函, 在均匀情形给出 CS 物态方程, 则可以期望这样的泛函应该更为精确, 这或许是一个值得探索的问题.

5.9 习题

1. 利用迈耶图展开, 系统的巨配分函数可以看做所有迈耶图的生成函数,

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{y^N}{N!} Z_N$$

其中 $Z_N = \{ \text{所有 } N \text{ 点迈耶图的贡献} \}$. 通过直接计算, 对于 y 的低阶项, 验证如下结果: 所有相连迈耶图的生成函数是 $\ln \Xi$, 即

$$\ln \Xi = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{y^l}{l!} W_N$$

其中 $W_N = \{ \text{所有 } N \text{ 点相连迈耶图的贡献} \}$.

2. 若粒子之间的相互作用是硬球势

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r \leq a \\ 0 & r > a \end{cases}$$

定义 Mayer 函数

$$f(r) = e^{-\beta u(r)} - 1$$

试计算

$$\int d^3r f(r)$$

和

$$\int d^3r_1 d^3r_2 f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) f(r_1) f(r_2)$$

3. 试写出以 $z = e^{\frac{\mu}{k_B T}}$ 为参数的巨配分函数的展开式, 由

$$P = \frac{1}{V} \ln \Xi = \sum_l b_l z^l$$

这里的 b_l 与讲义上定义的 b_l 相差一个 λ^{3l} 因子. 证明密度可以写成

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{1}{V} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln y} = \frac{1}{V} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln z} = \sum_l l b_l z^l$$

这样, 就有了确定物态方程的两个方程.

而李杨定理中的变量由 y 换为 z 时, 所有的讨论和结论都不变.

4. 考虑一个粒子系统, 其中粒子之间的相互作用力由一个自由度为 γ 的广义齐次函数势能产生, 即

$$U(\lambda \mathbf{r}_1, \lambda \mathbf{r}_2, \dots, \lambda \mathbf{r}_N) = \lambda^\gamma U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

证明系统的状态方程具有以下形式

$$PT^{-1+3/\gamma} = f\left(\frac{V}{N} T^{-3/\gamma}\right)$$

一旦 U 给定, 就可以 (至少在原则上) 计算出 $f(x)$.

5. 由 N 个粒子构成的气体, 粒子之间的相互作用是如下形式

$$v(r_{ij}) = ar_{ij}^{-\nu}$$

其中 $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, a 是一个正常量, ν 是一个正数. 给定体积 V 和 T , 试证明

- (1). 正则配分函数 $Q(T, V, N)$ 是一个广义齐次函数, 即

$$Q(\alpha T, \alpha^{-3/\nu} V, N) = \alpha^{3N(1/2-1/\nu)} Q(T, V, N)$$

这里 α 是一个任一参数.

(2). 自由能 $F(T, V, N)$ 满足

$$T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V - \frac{3}{\nu}V\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = F - 3\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\nu}\right)NkT$$

(3). 内能 E 可以写成 $E = yP + xNkT$, 这里 y 和 x 是 ν 的函数, 请确定这两个函数.

(4). 若 $\nu > 3$, 计算第二位力系数.

6. (选作) 考虑一维气体, N 个粒子处于长为 L 的线上, 粒子之间的相互作用为

$$u_{ij} = \begin{cases} \infty & |x_{ij}| \leq d \\ 0 & |x_{ij}| > d \end{cases}$$

证明该气体的精确物态方程是

$$\frac{P}{kT} = \frac{\rho}{1 - \rho d}$$

求出这个气体的物态方程的位力展开到 $\rho = \frac{N}{L}$ 的三次方, 并与精确结果比较.

7. (选作) 考虑二维气体, N 个粒子处于一面积为 S 的平面上, 粒子之间的相互作用为

$$u_{ij} = \begin{cases} \infty & |r_{ij}| \leq d \\ 0 & |r_{ij}| > d \end{cases}$$

r_{ij} 是粒子 i 和 j 之间的距离. 求出这个气体的物态方程的位力展开到 $\rho = \frac{N}{S}$ 的三次方.

第六章 数值方法

6.1 随机变量及其分布

在这一节中, 将介绍随机变量及几个相关的问题. 定义在样本空间上的函数就称为随机变量. 举几个典型例子: 打桥牌时手中爱司的个数是随机变量; n 个人中生日相同的人数是随机变量; 投掷硬币, 若给正面对应于 1, 反面对应于 0, 这是只取两个值的随机变量. 在每一种情形都有惟一的一个规则使每一个样本点与一个数 ξ 联系起来. 在物理系统中扩散时质点的位置、能量、温度等等都是随机变量, 它们是定义在非离散的样本空间中. 即随机变量 (以下用 ξ 表示) 可分为两类, 一类是**离散型随机变量**, 它可以取一系列分立值 $x_1, x_2, \dots, x_n, \dots$; 另一类是**连续型随机变量**, 可以连续取值.

在离散的样本空间的情况下, 可以把任一随机变量 ξ 列表表示, 即用某种次序把样本空间中的所有的点及对应的 ξ 的值也都列出来.

随机变量这一术语有些模糊, 而称之为随机函数则更合适一些 (其自变量为样本空间中的点, 亦即一次实验的结果).

我们可以把随机变量想像为样本空间中的点的一种标记. 这种过程在骰子的例子中是很熟悉的, 在骰子上每一面都用数目来标明, 而且我们把数目说成是单独试验的可能结果. 在传统的数学术语里, 我们说随机变量是由原始样本空间到新空间上的映象, 这个新空间的点是 x_1, x_2, \dots .

对于**离散型随机变量**, 它取一系列分立值 $x_1, x_2, \dots, x_n, \dots$, 其对应的取某一值的概率为 $p_1, p_2, \dots, p_n, \dots$. p_i 称为 ξ 的**概率分布**; 对于**连续型随机变量**, ξ 连续取值, 设 ξ 在区间 $[x, x + \delta x)$ 内取值的概率为 $p(x \leq \xi < x + \delta x)$, 令

$$f(x) = \lim_{\delta x \rightarrow 0} \frac{p(x \leq \xi < x + \delta x)}{\delta x}$$

则 $f(x)$ 称为 ξ 的**概率分布密度**, 而 ξ 处于区间 $[a, b]$ 内的概率由下式给出

$$p(a \leq \xi < b) = \int_a^b f(x) dx$$

概率应归一化, 即

$$\sum_{i=1}^{\infty} p_i = 1 \quad \text{对离散型随机变量}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = 1 \quad \text{对连续型随机变量}$$

定义分布函数

$$F(x) = p(\xi \leq x) = \int_{-\infty}^x f(x) dx$$

代表 ξ 处于 $[-\infty, x]$ 的概率. 显然,

$$f(x) = \frac{dF}{dx}$$

随机变量的数学期望定义为

$$E(\xi) = \sum_i x_i p_i \quad \text{对离散型随机变量}$$

$$E(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} x f(x) dx \quad \text{对连续型随机变量}$$

方差定义为

$$D(\xi) = \sum_i (x_i - E(\xi))^2 p_i \quad \text{对离散型随机变量}$$

$$D(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} (x - E(\xi))^2 f(x) dx \quad \text{对连续型随机变量}$$

下面介绍两个重要定理:

大数定理: 设 $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N, \dots$ 为一随机变量序列, 相互独立, 具有同样分布, 且 $E(\xi_i) = a$ 存在, 则对任意小量 $\epsilon > 0$, 有

$$\lim_{N \rightarrow \infty} p \left(\left| \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \xi_i - a \right| < \epsilon \right) = 1$$

这一定理指出, 不论随机变量的分布如何, 只要 N 足够大, 则独立同分布的随机变量序列的算术平均与数学期望值可无限接近, 也就是说, 独立同分布随机变量序列的算术平均以概率收敛于其数学期望值.

中心极限定理: 设 $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N, \dots$ 为一随机变量序列, 相互独立, 具有同样分布, 且 $E(\xi_i) = a, D(\xi_i) = \sigma^2$ 存在, 则当 $N \rightarrow \infty$ 时,

$$p \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \xi_i - a < \frac{X_\alpha \sigma}{\sqrt{N}} \right) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{X_\alpha} e^{-x^2/2} dx$$

α	0.5	0.05	0.02	0.01	0.001	0.0001	0.00001
$1 - \alpha$	0.5	0.95	0.98	0.99	0.999	0.9999	0.99999
X_α	0.6745	1.9600	2.3263	2.5758	3.2905	3.8906	4.4172

表 6.1:

X_α	1	2	3	4	5	6
$1 - \alpha$	0.68	0.95	0.997	0.99994	0.9999994	0.999999998
α	0.32	0.05	0.003	0.00006	0.6×10^{-6}	0.2×10^{-8}

表 6.2:

推论:

$$p\left(\left|\frac{1}{N}\sum_{i=1}^N \xi_i - a\right| < \frac{X_\alpha \sigma}{\sqrt{N}}\right) \rightarrow \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{X_\alpha} e^{-x^2/2} dx$$

令

$$\frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{X_\alpha} e^{-x^2/2} dx = 1 - \alpha$$

则当 N 很大时,

$$\left|\frac{1}{N}\sum_{i=1}^N \xi_i - a\right| < \frac{X_\alpha \sigma}{\sqrt{N}} \quad (6.1.1)$$

成立的概率为 $1 - \alpha$. $1 - \alpha$ 称为可信水平. α , $1 - \alpha$ 和 X_α 的数值关系见表 6.1, 6.2

由表可见, 当 $X_\alpha = 2.5758$ 时, 式 (6.1.1) 成立的概率已经为 99%, 也就是说, 该式的可靠性已相当高.

例题 6.1. 在 $(0, 1)$ 上均匀分布的随机数的期望值和方差.

解:

$$E(\xi) = \int_0^1 x dx = \frac{1}{2}$$

$$D(\xi) = \int_0^1 \left(x - \frac{1}{2}\right)^2 dx = \frac{1}{12}, \quad \text{即 } \sigma = \frac{1}{\sqrt{12}}$$

如果定义

$$r = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \xi_i - \frac{1}{2}$$

其中, ξ_i 是 $(0, 1)$ 上均匀分布的随机数, 当 n 足够大时, $\frac{r\sqrt{n}}{\sigma}$ 在区间 $[x, x + dx)$ 的概率为 $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2} dx$, 即 $\frac{r\sqrt{n}}{\sigma}$ 满足高斯分布. 这个结论可以用来生成满足高斯分布的随机数.

6.2 随机数的产生

在数值模拟中, 总是要用到随机数, 因此, 首先讨论如何产生随机数. 产生随机数的方法一般有两种, 一种是物理的方法, 一种是数学的方法. 这里只讨论产生随机数的数学方法. 用数学的方法, 在计算机上产生随机数, 这似乎是不可能的. 这是因为一个程序在运行中算得的结果完全是确定的, 不具有任何随机性. 但另一方面, 确实可以用确定的程序, 产生出可以重复的, 满足随机数的各个检验要求的数列. 为了与真实的随机数区别, 通常把数学方法产生的随机数称为**伪随机数**. 由于伪随机数序列是用确定的方法产生的, 因此它有一定的**周期**, 即这一序列在它的第 N 个数开始重复. 从实用的角度讲, 周期要尽可能长, 这样, 在一次数值模拟中所用的随机数的个数小于其周期, 否则, 如果在一次计算中所用的随机数的数目超过了它的周期, 则可能产生虚假的结果.

最常用, 最基本的产生伪随机数的方法是**同余法**, 即下面的递推关系:

$$I_{j+1} = aI_j + c \pmod{m} \quad (6.2.1)$$

这里, a, c, m 是三个整数, 由上述关系可推出一个序列 I_1, I_2, I_3, \dots , 对于适当选定的 a, c, m , 这一序列可以作为伪随机数使用且具有足够长的周期. 关于系数的一个特别的选择是

$$a = 16807, \quad c = 0$$

对于大型的计算项目, 需要质量较好且与机器无关的随机数发生器. 一种常用的随机数发生器是 Fibonacci 发生器, 其新的随机数由前面的两个已经得到的随机数通过加, 减或乘得到, 一种简单的实现是:

$$x_{k+1} = x_{k-17} - x_{k-5}$$

当 $x < 0$ 时, $x \leftarrow x + 1$. 这一实现称为 17 位 Fibonacci 发生器, 可以通过下面的 FORTRAN 程序段来实现, 使 I 和 J 分别初始化为 17 和 5, 并生成 17 个随机数存在数组 U 中

$$UNI=U(I)-U(J)$$

```

IF(UNI.LT.0.0) UNI=UNI+1.0
U(I)=UNI
I=I-1
J=J-1
IF(I.EQ.0) I=17
IF(J.EQ.0) J=17

```

这一随机数发生器的周期可以达到 10^{12} , 基本能满足大部分实际计算的需要. 目前广泛使用的一个随机数发生器是 Shift-Register 发生器, 其程序实现称为 R250, 这似乎是一个质量更高的发生器. R250 假定已经有了 250 个随机整数, 然后, 第 251 个为

$$x_{251} = x_1 \oplus x_{148}$$

或一般的

$$x_k = x_{k-250} \oplus x_{k-103}$$

这是一类随机数发生器中的一个, 这类发生器均可写为

$$x_k = x_{k-p} \oplus x_{k-q}$$

这里 \oplus 表示对整数按照二进制位做 XOR 运算.

其它的 (p, q) 组合有

$$(98, 27) \quad (1279, 216) \quad (1279, 418) \quad (9689, 84) \\ (9689, 471) \quad (9689, 1836) \quad (9689, 2444) \quad (9689, 4187)$$

与二维 Ising 模型的精确结果比较发现 R250 随机数可能有一定的关联, 从而导致计算结果略有失真. 通过结合两个同余法, 可以得到很好的随机数发生器, 在 Press 等人的 Numerical Recipes 中 [?], 给出了一个具体的实现, 其程序名为 ran2, 这似乎是比 R250 更好的一个随机数发生器.[?]

对于其它分布的随机数, 只要对上面程序产生的序列做变换就可得到. 这里做一个简短的介绍.

对于一个给定的概率密度分布 $P(y)$, 我们希望由 $(0, 1)$ 上均匀分布的随机数 x 获得满足分布 $P(y)$ 的随机数. 即需要找到一个 x 的函数 $f(x)$, 对于一系列在 $[0, 1]$ 按照均匀分布的 x , 由 $y = f(x)$ 得到按照 $P(y)$ 分布的 y . 注意到 x 的概率密度分布为

$$P(x) = \begin{cases} 1 & (0 < x < 1) \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

则

$$\int_{-\infty}^y P(y') dy' \equiv F(y) = \int_0^x P(x) dx = x,$$

则显然

$$y = F^{-1}(x).$$

下面是一个例子:

例题 6.2. 求均匀分布到指数分布的变换.

$$P(y) = \begin{cases} 0, & y < 0 \\ \lambda e^{-\lambda y}, & y > 0 \end{cases}.$$

解:

$$F(y) = \int_{-\infty}^y P(y') dy' = \begin{cases} 0, & y < 0 \\ 1 - e^{-\lambda y}, & y > 0 \end{cases},$$

则

$$y = f(x) \equiv F^{-1}(x) = -\frac{1}{\lambda} \ln(1-x).$$

不幸的是, 对于绝大多数分布, 上面的积分无法解析积出, 因此变换无法完成, 需要寻找其它方法.

高斯分布的随机数是模拟计算中经常用到的, 可以用两种办法实现.

常用的从高斯分布中取样的方法之一是下述技巧, 考虑分布

$$\begin{aligned} P(x, y) &= \frac{1}{2\pi} e^{-\frac{x^2}{2}} e^{-\frac{y^2}{2}} \\ &= \frac{1}{2\pi} e^{-\frac{(x^2+y^2)}{2}} \end{aligned} \quad (6.2.2)$$

则

$$P(x, y) dx dy = P(r) dr \frac{d\phi}{2\pi} \quad (6.2.3)$$

这里 $r^2 = x^2 + y^2$ 及

$$P(r) = r e^{-\frac{r^2}{2}} \quad (6.2.4)$$

于是 x 和 y 的分布可以从 r 和 ϕ 的分布得到, r 的分布是(6.2.3)的 $P(r)$, ϕ 的分布是 $[0, 2\pi]$ 内均匀分布. 由于

$$\begin{aligned} \int_0^r P(r) dr &= \int_0^r r e^{-\frac{r^2}{2}} dr \\ &= 1 - e^{-\frac{r^2}{2}} \end{aligned}$$

如果在区间 $[0, 1]$ 内抽取 ξ , 则

中心极限定理

$$r = \sqrt{-2 \ln(1 - \xi)} \quad (6.2.5)$$

满足分布 $P(r)$, 通过在区间 $[0, 2\pi]$ 均匀抽取 ϕ , 可以得到两个满足高斯分布的随机变量 $x = r \cos \phi$, $y = r \sin \phi$.

另一个比较常用的抽取满足高斯分布的随机数的方法如下, 考虑高斯分布

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2}} \quad (6.2.6)$$

根据中心极限定理, 如果抽取在区间 $[0, 1]$ 均匀分布的随机数 r_i , 定义变量 ξ 如下

$$\xi = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n r_i - \frac{1}{2}}{\sqrt{\frac{1}{12n}}} \quad (6.2.7)$$

当 $n \rightarrow \infty$ 时, ξ 满足高斯分布

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\xi^2}{2}}$$

而 $\xi' = \xi A$ 的分布为

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi} A} e^{-\frac{\xi'^2}{2A^2}}$$

如果选 $n = 12$, 则得到

$$\xi = \sum_{i=1}^{12} r_i - 6. \quad (6.2.8)$$

$n = 12$ 已经足够大, 也就是说, 可以通过 12 个均匀分布的随机数得到一个满足高斯分布的随机数.

6.3 用 Monte Carlo 方法计算积分

高维积分的工作量之大, 是通常积分方法无法完成的, 这是因为计算量对积分重数的依赖是指数关系, 即为 a^N , 这里 a 是一个数, 大体为计算一重积分的计算量, N 为积分重数. 如果要求的精度不是很高, 则 Monte Carlo 方法计算高维积分可以大大减小计算量. 如果把被积函数 u 看作随机变量的函数, 积分变量看作随机变量, 在积分区域内均匀分布, 则积分值就是随机变量函数的期待值乘以积分区域的体积. 由中心极限定理可知, 如果在一个多维体积 V 中均匀随机地选 N 个点, $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N$, 则

$$\int_V u dV \approx V \langle u \rangle \pm V \sqrt{\frac{\langle u^2 \rangle - \langle u \rangle^2}{N}} \quad (6.3.1)$$

这里 $\langle \dots \rangle$ 表示取算术平均,

$$\langle u \rangle \equiv \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N u(\mathbf{x}_i), \quad \langle u^2 \rangle \equiv \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N u^2(\mathbf{x}_i)$$

在方程 (6.3.1) 中, 右边第一项是积分的近似值, 而第二项为误差估计 (取 $X_\alpha = 1$ 并以 $\langle u \rangle$ 代替数学期望值, 这个误差估计的可靠程度大致为 68%). 注意到误差项反比于 \sqrt{N} , 正比于被积函数的方差. 因此, 为了达到较高的精度, 一种方法就是增大 N , 但显然, 为了增加一位有效数字, 就要增加 100 倍的计算量, 下面是一个例子, 用 Monte Carlo 方法计算积分

$$\int_0^1 dx_1 \cdots \int_0^1 dx_{10} \sum_{i=1}^{10} x_i^2$$

这个积分可以解析积出来, 其结果为 $10/3 \approx 3.333333 \dots$. 下表是用 Monte Carlo 方法计算的结果, 可以清楚地看到其缓慢收敛的过程.

N	$\langle u \rangle$	$\langle u^2 \rangle - 10/3$	$\sqrt{(\langle u^2 \rangle - \langle u \rangle^2)/N}$
200	3.26346	0.698731E-01	0.659725E-01
2000	3.33163	0.170660E-02	0.209839E-01
20000	3.33331	0.267029E-04	0.667506E-02
200000	3.33352	-0.184298E-03	0.210897E-02

另一种提高精度的方法是减小方差, 为此, 考虑不在积分域内均匀取点, 而是按照某一分布取点, 用 $g(\mathbf{x})$ 记这一分布, 则方程 (6.3.1) 成为

$$\frac{1}{V} \int_V u dV \approx \langle u/g \rangle \pm \sqrt{\frac{\langle (u/g)^2 \rangle - \langle u/g \rangle^2}{N}} \quad (6.3.2)$$

其中 $\langle \dots \rangle$ 为对于按照分布 $g(\mathbf{x})$ 取样的点所做的平均. 如果选择

$$g = \frac{u}{\langle u/g \rangle} \quad (6.3.3)$$

则方程中的误差项为零! 但仔细观察上式就会发现, 这实际上是做不到的, 因为上式中包含有待求的项 $\langle u/g \rangle$, 而在 g 未给出之前 $\langle u/g \rangle$ 根本无法计算. 但另一方面, $g(\mathbf{x})$ 与被积函数成比例, 如果选择一个形状非常接近于被积函数的分布, 就可能减小方差.

不过, 还有一个更本质的困难, 一般我们给出的是均匀分布的随机数, 因此实现均匀抽样完全是直接了当的, 但当要实现一个指定分布的抽样时, 就面临把均匀分布的随机数变为所需分布的问题, 具体地说, 就是要找一变换

$$\mathbf{y} = \mathbf{y}(\mathbf{x})$$

使得对于均匀分布的 \mathbf{x} 有以 g 分布的 \mathbf{y} , 这种变换的寻找也许比原积分的计算更难, (至少对绝大多数问题是如此!). 因此, 这一想法似乎是无用的. 不过, (6.3.3) 毕竟给我们一

些提示, 由于 g 正比于 f , 这就提示我们在被积函数值较大的地方多选取样点. 因此可以构造一些简单 (变换容易) 而又满足上述要求的分布进行取样. 关于这一方面的内容, 需进一步了解者可参看 (裴鹿成, 张孝泽著, 蒙特卡罗方法及其在粒子输运问题中的应用).

下一章将介绍另外一种基于这样一种观察的方法来模拟统计物理问题.

再来看一个例子, 考虑积分

$$I = \int_0^{10} dx x^{68} \exp(-25x)$$

这个积分的精确值是

$$I^{\text{exact}} = 0.86416626117 \dots$$

用简单抽样法计算, 结果如下

N	I	$\frac{ I - I^{\text{exact}} }{I^{\text{exact}}}$	$\sqrt{N} \frac{ I - I^{\text{exact}} }{I^{\text{exact}}}$	$\frac{\Delta I}{I}$	$\frac{\sqrt{N} \Delta I}{I}$
10^2	1.0757	0.245	2.44	0.235	2.35
10^3	0.83834	0.299×10^{-1}	0.945	0.874×10^{-1}	2.76
10^4	0.84711	0.197×10^{-1}	1.97	0.277×10^{-1}	2.77
10^5	0.86775	0.414×10^{-2}	1.31	0.867×10^{-2}	2.74
10^6	0.86343	0.850×10^{-3}	0.850	0.274×10^{-2}	2.75
10^7	0.86423	0.686×10^{-4}	0.217	0.868×10^{-3}	2.75
10^8	0.86380	0.420×10^{-3}	4.20	0.275×10^{-3}	2.75
10^9	0.86426	0.111×10^{-3}	3.50	0.868×10^{-4}	2.75
10^{10}	0.86420	0.383×10^{-4}	3.83	0.275×10^{-4}	2.75

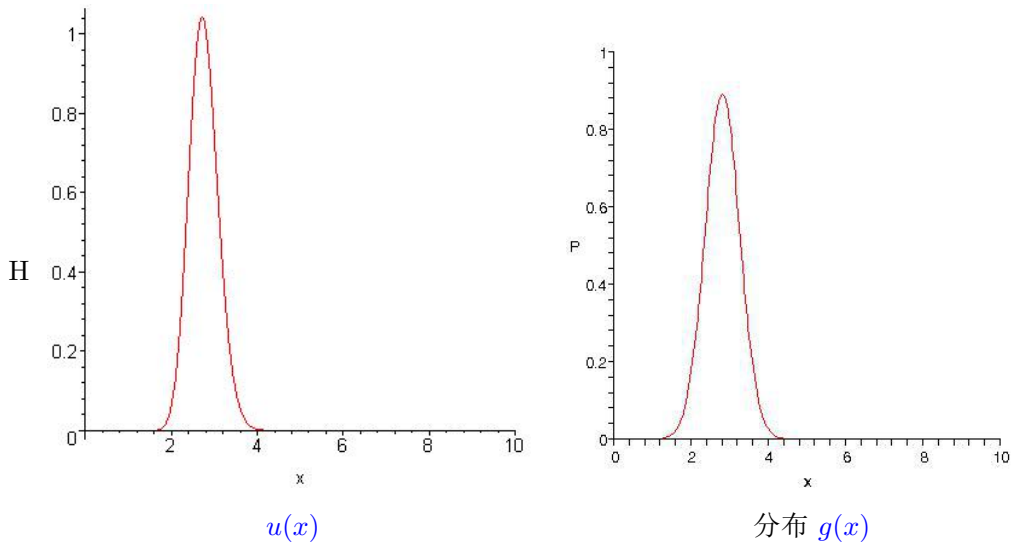
其中, $\frac{\Delta I}{I}$ 是相对误差的估计, 一种估算方法是直接把被积函数的抽样值作为随机变量, 由此得到:

$$\frac{\Delta I}{I} = \sqrt{\frac{\langle u^2 \rangle - \langle u \rangle^2}{N \langle u \rangle^2}}$$

另一种方法是把总的步数分为若干段, 在每一段计算 I , 并把其看做为随机变量, 然后求误差. 取大约 10 - 100 段, 所得结果与第一种方法的结果大致相同. 这里的结果来自第一种方法. 从最后一列可以看出, 误差估值反比于 \sqrt{N} , 其比例系数与方差相联系.

为了减少方差, 我们尝试用一个与被积函数比较接近的分布来取样, 取此分布为

$$g(x) = 0.8920620583 \exp(-2.5(x - 2.8)^2)$$



然后, 利用这个分布取样, 并计算

$$\frac{x^{68} \exp(-25x)}{0.8920620583 \exp(-2.5(x - 2.8)^2)}$$

的平均值和误差, 计算结果如下. 注意到最后一列比简单抽样小差不多一个数量级.

N	I	$\frac{ I - I^{\text{exact}} }{I^{\text{exact}}}$	$\sqrt{N} \frac{ I - I^{\text{exact}} }{I^{\text{exact}}}$	$\frac{\Delta I}{I}$	$\frac{\sqrt{N} \Delta I}{I}$
10^2	0.86741	0.376×10^{-2}	0.038	0.346×10^{-1}	0.300
10^3	0.86192	0.260×10^{-2}	0.082	0.117×10^{-1}	0.320
10^4	0.86409	0.907×10^{-4}	0.009	0.365×10^{-2}	0.315
10^5	0.86395	0.247×10^{-3}	0.078	0.116×10^{-2}	0.318
10^6	0.86460	0.505×10^{-3}	0.505	0.367×10^{-3}	0.317
10^7	0.86422	0.617×10^{-4}	0.195	0.116×10^{-3}	0.317
10^8	0.86417	0.154×10^{-5}	0.015	0.367×10^{-4}	0.317
10^9	0.86418	0.170×10^{-4}	0.538	0.116×10^{-4}	0.317
10^{10}	0.86416	0.315×10^{-5}	0.315	0.367×10^{-5}	0.317

为了实现对于 $g(x)$ 的抽样, 我们利用如下 Metropolis 算法, 关于这一算法的解释将在下面给出. 算法如下:

1. 任取 $x_0 \in [0, 10]$.
2. 设已经得到 x_i , 选 $y = x_i + \delta(\xi - 0.5)$. 其中 ξ 是 $(0, 1)$ 之间均匀分布的随机数, δ 为

一可调参数.

3. 如果 $y < 0$ 或 $y > 10$, 则令 $x_{i+1} = x_i$. 否则, 计算 $g(y)$, 产生随机数 $\xi = \text{ran}()$, 如果 $g(y)/g(x_i) \geq \xi$, 则 $x_{i+1} = y$, 否则 $x_{i+1} = x_i$.

这样得到的序列 x_0, x_1, \dots, x_N 满足分布 $g(x)$. 建议写一个实现上述算法的小程序, 产生一个序列, 做出其分布的直方图并检验上述论断.

6.4 扩散限制粘结的计算机模拟

扩散限制粘结 (Diffusion limited aggregation), 简称 DLA, 是近三十年来引起广泛兴趣, 得到大量研究的物理过程. 其开端是由 Witten 和 Sander 为了充分使用一台当时最新的绘图仪而引发, 且一发而不可收拾 [?]. 全面介绍这样一个重要的领域大大超出了本讲义的范围, 这一节介绍一种用计算机生成 DLA 集团的方法, 同学门可由此体会一点 DLA 的初步知识.

考虑一个正方格子, 先在格子的中心放一个粒子, 作为 DLA 的种子. 从格子的边缘随机选定一个出发点, 并使一粒子从该点出发, 在格子上做无规行走, 当此粒子到达作为种子的近邻时, 则使其停下, 并随机在格子边缘选一出发点, 继续这一过程; 如果粒子在无规行走中到达边界, 则放弃这一粒子. 重复这一过程多次直到生成一个较大的集团, 如果把这个集团显示到计算机显示器上或打印出来, 就会看到这一图案与很多自然现象有相似之处, 如雪花, 闪电的图样, 山上岩石的裂纹等.

DLA 图样是随机分形的典型例子, 为了计算其分形维数, 可以考虑以种子所在的点为圆心, 不断改变半径并数出圆内所具有的粒子数 M , 则应有

$$M \sim R^{d_f},$$

作出 $\ln M$ 与 $\ln R$ 的图, 就可得到分形维数.

计算机实习题: 编写生成 DLA 的程序并生成 DLA 集团, 分析其分形维数.

6.5 高分子的模拟和无规行走

无规行走可以作为高分子链的简单模型, 为了简单直观起见, 这一节只考虑二维空间的无规行走, 推广到三维是直接了当的.

简单无规行走 (RW)

考虑一个二维的正方格子 (其它格子亦可), 从格子的一个格点出发, 随机地在四个可能的方向上选择一个方向, 前进一步. 然后以新的位置为出发点, 重复前进, 走 N 步后, 其所走的轨迹构成一个一维链. 这个链可以看作最简单的高分子链的模型. 因为每

一步有 $z = 4$ 种等价的选择, 而相邻的步是独立的, 因此, 无规行走的配分函数 (总的状态数) 可以方便写出

$$Q = z^N$$

这里, z 是格点的最近邻格点数, 对于正方格子, $z = 4$. 用 \mathbf{r}_i 表示第 i 步的位移, N 步后的位移是

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i$$

$R = |\mathbf{R}|$ 是起点与终点之间的距离, 称为末端距. 显然

$$\langle \mathbf{R} \rangle = 0$$

而末端距的平方的平均为

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{i,j=1}^N \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle = \sum_{i=1}^N \langle r_i^2 \rangle = Na^2$$

这里 a 是晶格常数. 随后将会看到, 这个严格的结果在模拟计算中非常有用.

不回头无规行走 (NRRW)

与简单无规行走类似, 除了每一步不容许立即回头, 即只能在 $z - 1$ 个可能的方向中选择. 对于 N 步行走, 其配分函数为

$$Q = (z - 1)^N$$

而末端距平方的平均值在 $N \geq 2$ 时是^①

$$\langle R^2 \rangle = \frac{z}{z-2} N a^2 - \frac{2}{(z-2)^2} \frac{(z-1)^N - 1}{(z-1)^{N-1}} a^2$$

当 $N \rightarrow \infty$ 时是

$$\langle R^2 \rangle = \frac{z}{z-2} N a^2$$

自回避无规行走 (SAW)

如果考虑到高分子链具有体积效应, 即每个格点最多只能访问一次, 那么, 在无规行走中, 如果遇到已经访问过的点, 就必须回避. 一种实际的计算方法是, 产生 NRRW 链, 一旦选择的新格点被占据, 就停止. 显然, 这样一种方法很难得到 N 比较大的链, 事实上, 在长度为 N 的 NRRW 链中, 自回避链所占的比例由其配分函数的比值给出

$$w_N = \frac{Q^{\text{SAW}}}{Q^{\text{NRRW}}}$$

这也是计算 SAW 配分函数的一个方法. 事实上, SAW 的配分函数无法解析得到, 在 $N \rightarrow \infty$ 时, 可以得到其渐进形式为

$$Q^{\text{SAW}} = N^{\gamma-1} z_{\text{eff}}^N$$

其中, γ 是一个临界指数, $z_{\text{eff}} < z - 1$ 为有效近邻数, 通常不是一个整数. 这个数一般只能通过数值模拟求得, 目前已知的结果是: 三维空间 $\gamma \approx \frac{7}{6}$, 二维空间 $\gamma \approx \frac{4}{3}$. 利用这个

^① 可以验证, 对于立方类格子 (正方, 立方, 超立方), 小的 k , $\langle \mathbf{r}_{i-k} \cdot \mathbf{r}_i \rangle = \frac{1}{(z-1)^k}$, 可以证明这个结果一般成立, 即可得此结果. 一般性证明如下:

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i$$

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle = \sum_{i=1}^N a^2 + 2 \sum_{j=2}^N \sum_{i=1}^{j-1} \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle$$

第一项为 $N a^2$, 现在考察第二项, 设 $j = i + k$, 记 \mathbf{R}_θ 为转动 θ 角的操作, 从一点出发能够到达的所有格点与出发点构成的矢量, 可以通过其中的任意一个矢量通过 \mathbf{R}_θ 的操作得到, 而这些操作的和作用于任意一个格点矢量的结果为 $\mathbf{0}$. 当 $k = 1$ 时, 在所有可能的 \mathbf{r}_{i+1} 中, 必有一个是 $-\mathbf{r}_i$, 由此出发, 经由除去恒等操作外的所有操作, 可以得到所有可能得 NRRW 中的一步, 这些操作的和作用于 $-\mathbf{r}_i$ 的结果是 \mathbf{r}_i , 总的操作数是 $z - 1$ 个, 所以平均结果为 $\frac{1}{z-1} \mathbf{r}_i$. 这意味着, 对于从 \mathbf{r}_i 出发的 NRRW 的一步, 其平均效果等价于 $\frac{1}{z-1} \mathbf{r}_i$. 相继利用同样的论证, 得到 k 步 NRRW 的平均效果等价于 $\frac{1}{(z-1)^k} \mathbf{r}_i$, 从而 $\langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle = \frac{1}{(z-1)^k} a^2$. 于是

$$\begin{aligned} 2 \sum_{j=2}^N \sum_{i=1}^{j-1} \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle &= 2 \sum_{j=2}^N \sum_{i=1}^{j-1} \frac{1}{(z-1)^{j-i}} a^2 = 2 \sum_{j=2}^N \sum_{i=1}^{j-1} \frac{1}{(z-1)^i} a^2 \\ &= 2 \sum_{j=2}^N \frac{1 - \frac{1}{(z-1)^{j-1}}}{z-2} a^2 = \frac{2}{z-2} \left(N-1 - \frac{1 - \frac{1}{(z-1)^{N-1}}}{z-2} \right) a^2 \\ &= \frac{2}{z-2} N a^2 - \frac{2}{(z-2)^2} \frac{(z-1)^N - 1}{(z-1)^{N-1}} a^2 \end{aligned}$$

结果,可以得到

$$w_N = N^{\gamma-1} \left(\frac{z_{\text{eff}}}{z-1} \right)^N = \exp \left(-N \ln \frac{z-1}{z_{\text{eff}}} + (\gamma-1) \ln N \right)$$

从上式可以看出,随着 N 增加, SAW 链出现的概率指数衰减,因此,当 N 较大,例如达到 100 时,从 NRRW 中挑出一个 SAW 是非常难的. 所以,直接生成的方法通常限于 $N < 100$ 的 SAW 链的研究.

除了自回避外,如果在最近邻的占据格点上加上一点吸引相互作用,则会得到非常有趣的结果. 此时, SAW 链存在一个相变,其来源是自回避排斥作用,熵和吸引相互作用的竞争. 存在一个临界温度 T_c , 当 $T > T_c$ 时, SAW 的末端距平方的平均值在大 N 极限下为

$$\langle R^2 \rangle \sim N^{2\nu}, \quad \nu \approx 0.59$$

这里 ν 是另外一个临界指数. 当 $T < T_c$ 时,

$$\langle R^2 \rangle \sim N^{2/3}$$

而当 $T = T_c$ 时

$$\langle R^2 \rangle \sim N$$

6.6 逾渗简介

逾渗问题本身不是一个物理问题,但这一问题的研究包含了现代物理的很多重要概念,如相变,临界指数,重整化群等. 由于逾渗问题比实际统计物理问题简单很多,因此成为介绍这些重要物理概念的一个合适的入门模型. 逾渗的很多概念和模型在无序固体及软物质的研究中也重要应用. 这一节简单介绍点逾渗模型及一些概念,下一节给出一种计算机分析逾渗的方法.

为简单起见,考虑二维问题,把平面划分为正方格子,如图6.6.1所示. 每一个小的方格可以处于“占据”和“空”两种状态,在图中以灰和白表示. 设每一个格点被占据的概率为 p , 这一概率与格点的周围环境无关. 这样一种模型称为点逾渗模型. 对于给定的占据概率 p , 每一占据格点或者是孤立的,或者与最近邻占据格点形成集团. 定义若二格点为最近邻且均被占据,则此二格点直接相连,若二格点之间可以找到一个通路,沿通路最近邻格点相连,则此二格点间接相连. 集团定义为这样一组占据格点,其中的任何二个都直接或间接相连. 集团的大小是逾渗问题中的一个关键量. 设想若每个占据格点为导体而空格点为绝缘体,则如果存在一个大集团从格子的一边延伸到另一边,则逾渗样品将导通,否则为绝缘体.

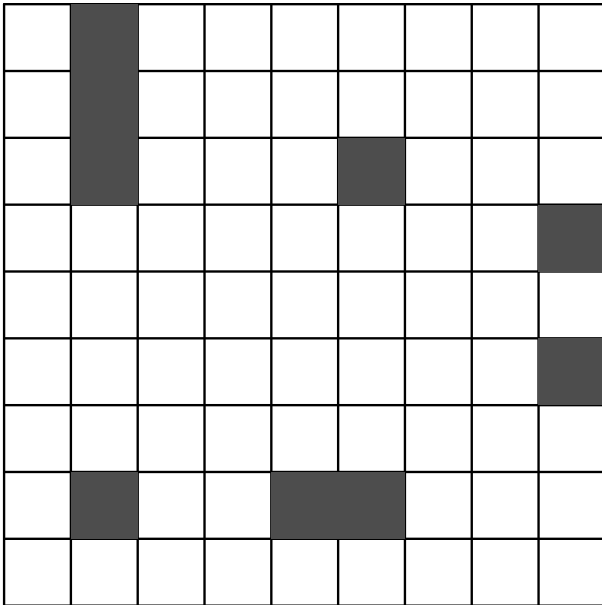


图 6.6.1:

可以很容易用计算机生成逾渗集团, 对于每一个格点, 产生一个在区间 $[0, 1]$ 上均匀分布的随机数 r , 若 $p > r$, 则此格点标记为占据, 否则为空. 如果占据概率 p 很小, 期望只有一些孤立的小集团, 如图??所示, 如果占据概率 $p \sim 1$, 我们期望大多数占据格点形成一个跨越边界的大集团, 称此集团为跨越集团. 对于中等大小的 p , 如 p 处于 $0.4—0.7$ 之间, 会发生什么情况? 下面将看到, 对于一个无穷大的格点, 存在一个确定的临界概率 p_c , 当 $p > p_c$ 时, 存在一个无穷大的跨越集团; 当 $p < p_c$ 时, 所有集团都是有限的, 不存在跨越集团.

逾渗的本征量是其连通性, 随着格点占据概率的连续变化, 连通性在一个特定值 p_c 发生突变. 这种由无跨越集团到有跨越集团的变化是一种相变, 现在一般称为几何相变.

逾渗并不仅仅是一个有趣的模型, 实际上有很多与之相关的物理问题. 一个有实际意义的问题是随机复合介质问题, 如果把金属球和橡胶球均匀的随机放入一个容器中, 如果金属球没有形成通路, 则样品整体表现出绝缘性, 而当金属球形成通路时, 则样品在整体上表现为导体. 用金属球在容器中所占的体积与容器的体积之比, 体积分数 ϕ 来表示金属球的多少, 当 ϕ 很小时, 样品的电导为 0, 在一个临界体积分数 ϕ_c , 电导变为非零并随 ϕ 的增加而急剧增加. 这是一个金属绝缘体转变的典型例子. 其他的应用还有如磁性物质的非磁性掺杂, 森林火灾的扩展, 流行病的扩展等等.

为了定量研究逾渗问题, 定义下面一些量. 集团尺寸 s , 定义为集团内的格点数; 平均集团尺寸分布 $n_s(p)$, 定义为尺寸为 s 的集团的数目 (当 $p > p_c$ 时, 排除跨越集团); 显

然, sn_s 为尺寸为 s 的集团所占据的格点的总数, 而

$$w_s = \frac{sn_s}{\sum_s sn_s}$$

为随机抽取一个占据格点时, 该格点处于某一尺寸为 s 的集团的概率, 平均集团尺寸则由下式给出

$$S = \sum_s sw_s = \frac{\sum_s s^2 n_s}{\sum_s sn_s}.$$

另一个描述逾渗问题的重要量是跨越集团概率 P_∞ , 定义为跨越集团内包含的格点总数与占据格点总数之比. 对于一个无穷大的格点, 当 $p < p_c$ 时, $P_\infty = 0$ 而当 $p = 1$ 时, $P_\infty = 1$, 在 $p = p_c$, P_∞ 由零变为非零且随 p 增加而增加.

我们已经学过热力学相变和临界现象, 一个比较简单但具有代表性的例子是铁磁系统的临界现象, 当温度 T 小于临界温度 T_c 时, 系统为铁磁体, 具有自发磁化, 而当 $T > T_c$ 时, 系统为顺磁体. 系统的相变由参数温度引起, 在临界温度附近, 系统具有长程关联, 关联长度在临界点发散, 其宏观表现为一系列热力学量在临界点的非解析性质. 逾渗相变与热力学临界现象有很多相似之处, 下面给出一些定义和分析, 这些分析对理解更为复杂和丰富多采的热力学临界现象可提供帮助.

首先定义一个与逾渗有关的长度, 即平均连接长度 $\xi(p)$, 代表集团的空间尺寸. 这一长度可以有多种定义方式, 这里考虑一个大小为 s 的集团的回转半径 R_s , 定义为

$$R_s^2 = \frac{1}{s} \sum_{i=1}^s (\mathbf{r}_i - \langle \mathbf{r} \rangle)^2$$

其中

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \frac{1}{s} \sum_{i=1}^s \mathbf{r}_i$$

而 \mathbf{r}_i 是第 i 个格点的位置矢量. $\langle \mathbf{r} \rangle$ 是集团的质心. 可以把非跨越集团回转半径的平均值定义为 ξ , 也可把最大的非跨越集团的回转半径定义为 ξ . 当 $p < p_c$ 时, ξ 随 p 的增加而增加, 当 $p > p_c$ 时, ξ 随 p 的减小而增加, 在 $p = p_c$ 处 ξ 发散. 当 $|p - p_c| \ll 1$ 时, 称系统处于临界区域, ξ 的发散行为是非解析的, 满足如下的指数关系

$$\xi(p) \sim |p - p_c|^{-\nu}$$

ν 被称为关联长度的临界指数. 在临界区域, 我们期望当 $p > p_c$ 时, 有

$$P_\infty \sim (p - p_c)^\beta$$

在临界区域, 集团的尺寸发散, 我们期望其行为是

$$S(p) \sim |p - p_c|^{-\gamma}$$

这样我们定义了三个临界指数, 对于二维问题, 这些临界指数可以解析求出, 其值为 $\beta = 5/36$, $\gamma = 43/18$, $\nu = 4/3$. 对于三维问题, 只能用各种近似方法来得到, 其结果为 $\beta \approx 0.4$, $\gamma \approx 1.8$, $\nu \approx 0.9$. 这些指数具有很大的普适性, 与晶格结构以及与关联长度的不同定义均无关. 除此之外, 它们之间还满足一定的关系, 如

$$2\beta + \gamma = \nu d$$

式中 d 为空间维数, 这种关系称为标度关系. 有兴趣的同学可参看有关书籍和文献. 相对于临界指数, 临界点 p_c 则不是一个普适量, 对于二维正方格点, $p_c \approx 0.5927 \dots$ 而对于三角格子 $p_c = 1/2$.

6.7 逾渗的计算机模拟和分析

上一节简单介绍了逾渗的概念, 这一节将讨论用计算机研究逾渗问题的一些方法. 研究逾渗问题大体上分为三步, 第一步是生成逾渗集团, 这是最简单的一步, 已经在上节介绍过了; 第二步是标定集团, 即找出每个集团所包含的格点, 并对集团编号, 以便进一步分析, 这是整个分析中最困难的一步; 第三步是根据第二步的结果, 具体计算临界概率, 临界指数等.

一种直观的标定集团的算法是从一个占据格点出发, 找出与此格点直接和间接相连的所有格点, 并给这些格点赋予数 1; 然后从剩下的占据格点中选出一个, 找出所有与这一格点相连的格点并赋予数 2; 重复这一过程直到所有占据过格点全部用完. 请同学试写出这一算法的程序并对从小到大的格点进行试算, 看会有什么结果? 实际上, 随着格点数目的增加, 计算量将指数增加, 从而使计算实际上成为不可能. 下面介绍一种由 Hoshen 和 Kopelman 发展的算法 [?]. 这一算法可通过下面的例子来介绍. 考虑图 6.7.1 所示的一个逾渗样本, 从左下角开始, 并从左到右, 从下到上进行编号. 因格点 (1,1) 被占据, 给它赋予集团标号 1, 下一个没有占据, 无需赋值, 下一个占据格点是 (3,1), 由于其左边的格点为空, 我们给它赋予下一个集团标号 2, 格点 (4,1) 左边占据, 与其左边的格点同属一个集团, 也赋予 2, 这一行其余格点的分析是直接了当的. 然后到第二行, 考察格点 (1,2), 由于这一格点被占据, 它的上一行的近邻 (1,1) 的集团标号为 1, 因此对它赋值 1, 并从左到右检查这一行, 如果一个格点为空, 则跳过该格点, 如果格点被占据, 则考察其左边和下边的最近邻, 若此 2 近邻均空, 则给此格点赋予下一个集团标号, 如果只有一个近邻被占据, 则给此格点赋予其近邻的集团标号, 如格点 (2,2) 赋予 1, 因为只有其左边的近邻被占据且具有标号 1. 如果格点的左和下两个近邻均被占据, 则意味着原标定为不同标号的两个集团实际上是一个集团, 必需进行合并并重新编号. 如格点 (6,2), 其左边格点 (5,2) 标号为 4, 而其下边格点 (6,1) 标号为 3, 显然应该对 (6,2) 赋予较小的标号 3 并把 (5,2) 的标号更新为 3, 但是在后面可能还会有进一步的重复和

合并, 我们把这一更新过程推迟到后面再进行. 为了记录这种合并信息, 引入一个正规标定数组 n , 数组的每一个元素与一个集团标号相联系, 对独立的集团标号, 数组的对应元素赋值为该数组的下标, 否则赋值对应将要合并的集团的标号. 对于本例, 在到达格点 (6,2) 前, 分别有

$$np(1) = 1, \quad np(2) = 2, \quad np(3) = 3, \quad np(4) = 4.$$

而到达格点 (6,2), 我们知道标号为 4 的集团实际上与标号为 3 的集团是同一集团, 为了记住这一信息, 有 $np(4) = 3$. 这一赋值告诉我们标号 4 是非正规的, 而且与正规标号 3 相连.

7	7					
7				8	3	3
	6	5			3	3
6	6	5	5	4	3	3
		5		4	3	3
1	1			4	3	3
1		2	2		3	

7	7					
7				3	3	3
	3	3			3	3
3	3	3	3	3	3	3
		3		3	3	3
1	1			3	3	3
1		2	2		3	

图 6.7.1: 集团的构造算法

这样一个过程仍然有不确定性, 当到达格点 (5,4), 此格点的左边标号为 5, 下边标号为 4, 我们已经知道标号 4 为非正规标号 (因为 $np(4) \neq 4$), 此时并不是按照上面的规则为 (5,4) 标号 4, 而是标号为较小标号所指的正规标号, 这里为 3 (因为 $np(4) = 3$), 同时我们知道标号 5 也是非正规的, 其所对应的正规编号为 3, 故应令 $np(5) = 3$. 当检查完所有格点后, 可以根据数组 np 的值对非正规标号进行更新.

实际计算时, 总是分析有限的格点, 对每一个给定大小的格点和在给定 p 后生成的逾渗样本, 计算得到的 P_∞ 一般并不相同, 因此必需对多个样本进行平均. 这样计算得到的结果与所取样本大小有关, 为了得到无穷大格点的结果, 应对不同大小的格点进行计算, 然后外推到无穷大样本. 为了计算临界指数, 可在 p_c 附近对不同的 p 计算 P_∞ , 设 $P_\infty \sim (p - p_c)^\beta$, 则

$$\ln P_\infty = \beta \ln(p - p_c) + C$$

这里 C 为一个常数, 通过调节 p_c , 使得 $\ln P_\infty$ 与 $\ln(p - p_c)$ 成为一条直线, 则直线的斜率就给出 β .

作为一个计算实习题, 请同学根据前面二节的内容分析二维正方格子上的逾渗问题, 试通过计算 P_∞ , ξ 等量来得到临界概率 p_c 及临界指数.

6.8 重要性抽样

Monte Carlo 用于统计物理研究的第一个重要抽样方法是由 Metropolis 提出的 [?], 这个方法是 Monte Carlo 模拟中用的最多的一个算法.

重要性抽样的基本思路是构造一个 Markov 过程, 从一个样本出发, 在样本空间以此过程的转移概率行走, 从而产生一个样本链, 在抛弃这个链中前面足够长一段后, 余下的部分满足给定样本的分布概率.

用 x_r 代表样本空间中的第 r 个元素, 其概率为 $p(x_r)$. 其含义是, 在样本空间中随机抽取一个元素, 抽取到 x_r 的概率是 $p(x_r)$, 这个概率是事先给定的. 我们的目的是在这个样本空间中抽取 N 个样本, 其中抽取到 x_r 的次数 N_r 满足

$$p(x_r) = \frac{N_r}{N}$$

可以证明, 选择转移概率 $w(x_r \rightarrow x_s)$, 只要满足

$$p(x_r)w(x_r \rightarrow x_s) = p(x_s)w(x_s \rightarrow x_r)$$

则由此转移概率产生的 Markov 链上的元素, 在抛弃前面足够多个元素后, 满足概率分布 $p(x_r)$. 上述方程称为细致平衡条件. 这个方程的解并不唯一, 每一个解都可以生成所需的分布.

细致平衡条件中的转移概率可以写成

$$w(x_r \rightarrow x_s) = T(x_r \rightarrow x_s)w^{\text{acc}}(x_r \rightarrow x_s)$$

其中, $T(x_r \rightarrow x_s)$ 为选择概率, $w^{\text{acc}}(x_r \rightarrow x_s)$ 为接受概率. 即从 x_r 到 x_s 的转移概率为两部分, 首先以 $T(x_r \rightarrow x_s)$ 选择一个元素 x_s , 再以 $w^{\text{acc}}(x_r \rightarrow x_s)$ 接受此元素. 如果不接受, 则把 x_r 作为 Markov 链的下一个元素. 简单的情况是取 $T(x_r \rightarrow x_s) = T(x_s \rightarrow x_r)$, 更简单的是选取 $T(x_r \rightarrow x_s)$ 为常数, 在此情况下, 还可以区分两种情况, 即 x_s 不能为 x_r 和 x_s 可以为 x_r 两种情形. 也就是在选择新的状态时, 是否排除自己. 但需要注意的是, 即便选择时排除自己, 只选其他状态, 但最终的结果也可能保持不动是下一个新的状态, 这是因为转移概率要归一化, 如果所有转移到其他状态的概率之和小于 1, 则保持不动的概率为 1 减去转移到其他状态的概率之和.

给定了转移概率, 且转移概率满足一定条件时, 则从任意一个分布出发, 经过足够多的转移, 就能到达稳定的概率分布. 这个稳定的概率分布满足如下方程

$$p(x_r) = \sum_{x_s} p(x_s) w(x_s \rightarrow x_r)$$

这是给定了转移概率后决定概率分布的方程. 如果把 $w(x_s \rightarrow x_r)$ 看做矩阵, 则这是这个矩阵的本征值为 1 的本征方程.

Metropolis 算法取 $W(x \rightarrow x') = T(x \rightarrow x') \min(1, p(x')/p(x))$, $x \neq x'$, 其中 T 为一个对称的转移矩阵

$$T(x \rightarrow x') = T(x' \rightarrow x)$$

下面仔细分析两个简单例子, 把上述过程演示一遍.

设想有三个状态, 记为 1, 2, 3, 对应的概率分别为 $\pi_1 = \frac{1}{10}$, $\pi_2 = \frac{1}{2}$, $\pi_3 = \frac{2}{5}$. 我们来求出实现这个分布的转移概率, 记 $w(i \rightarrow j) \equiv w_{ji}$, 由细致平衡条件

$$\pi_i w_{ji} = \pi_j w_{ij}, \quad \text{或} \quad w_{ji} \pi_i = w_{ij} \pi_j$$

取 $w_{ji} = w_{ji}^{\text{gen}} w_{ji}^{\text{acc}}$, 这里 w_{ji}^{gen} 为选择概率, w_{ji}^{acc} 为接受概率. 设想一个 Markov 过程, 在从一个状态 i 转移到下一步 j 时, 需要做两件事: 1, 选择 j , 这由 w_{ji}^{gen} 来确定; 2, 是否接受选择的状态, 这由 w_{ji}^{acc} 决定. 取 w_{ji}^{gen} 为常数.

$$w_{ji}^{\text{acc}} = \begin{cases} \frac{\pi_j}{\pi_i} & \text{如果 } \pi_j < \pi_i \\ 1 & \text{如果 } \pi_j \geq \pi_i \end{cases}$$

现在, 还有两种可能, 一是在上面诸式中 $j \neq i$, 即选择新的状态时, 不选自己; 二是把 $i = j$ 也考虑进去, 即可以选择自己. 在两种情况下, p_{ii} 一般都不是 0, 即有一定的概率是自己转移到自己. 现在分别考虑:

1, $j \neq i$. $i = 1$ 时, $j = 2$ 或 3 , $w^{\text{gen}} = \frac{1}{2}$, 即在 2 和 3 中等概率的选一个; 因 π_3 和 π_2 均大于 π_1 , $w_{j1}^{\text{acc}} = 1$, 于是得到

$$w_{11} = 0, \quad w_{21} = w_{31} = \frac{1}{2}$$

$i = 2$ 时, $w^{\text{gen}} = \frac{1}{2}$, $w_{12}^{\text{acc}} = \frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{1}{5}$, $w_{32}^{\text{acc}} = \frac{\pi_3}{\pi_2} = \frac{4}{5}$, 这样不接受的概率为 $\frac{1}{2} \times (1 - \frac{1}{5}) + \frac{1}{2} \times (1 - \frac{4}{5}) = \frac{1}{2}$, 得到

$$w_{12} = \frac{1}{10}, w_{22} = \frac{1}{2}, w_{32} = \frac{2}{5}$$

$i = 3$ 时, $w^{\text{gen}} = \frac{1}{2}$, $w_{13}^{\text{acc}} = \frac{\pi_1}{\pi_3} = \frac{1}{4}$, $w_{23}^{\text{acc}} = 1$, 这样不接受的概率为 $\frac{1}{2} \times (1 - \frac{1}{4}) = \frac{3}{8}$, 得到

$$w_{13} = \frac{1}{8}, w_{23} = \frac{1}{2}, w_{33} = \frac{3}{8}$$

写成矩阵形式

$$w = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{10} & \frac{1}{8} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{2}{5} & \frac{3}{8} \end{bmatrix}$$

求解本征值方程,

$$\pi_j = \sum_i w_{ji} \pi_i$$

并考虑到归一化条件, 得到

$$\pi_1 = \frac{1}{10}, \quad \pi_2 = \frac{1}{2}, \quad \pi_3 = \frac{2}{5}$$

与所给概率分布相同.

2, i 可以等于 j . $w^{\text{gen}} = \frac{1}{3}$. 这样一来, 从状态 i 出发, 新状态仍然在 i 的概率有两个贡献, 一是选择 i 的概率乘以接受 i 的概率, 二是每个选择其他状态的概率乘上不被接受(拒绝)概率的和. 当然, 更简单的做法是先求出转移到其他状态的概率之和, 然后从 1 减去, 就剩下停留在 i 的概率.

$i = 1$ 时, $w_{11}^{\text{acc}} = 1$, $w_{21}^{\text{acc}} = 1$, $w_{31}^{\text{acc}} = 1$.

$$w_{11} = w_{21} = w_{31} = \frac{1}{3}$$

$i = 2$ 时, $w_{12}^{\text{acc}} = \frac{1}{5}$, $w_{32}^{\text{acc}} = \frac{4}{5}$, $w_{22}^{\text{acc}} = 1$.

$$w_{12} = \frac{1}{15}, w_{22} = \frac{1}{3} \left(1 + \frac{4}{5} + \frac{1}{5} \right) = \frac{2}{3}, w_{32} = \frac{4}{15}$$

或 $w_{22} = 1 - \left(\frac{1}{15} + \frac{4}{15} \right) = \frac{2}{3}$

$i = 3$ 时, $w_{13}^{\text{acc}} = \frac{1}{4}$, $w_{23}^{\text{acc}} = 1$, $w_{33}^{\text{acc}} = 1$.

$$w_{13} = \frac{1}{12}, w_{23} = \frac{1}{3}, w_{33} = \frac{1}{3} \left(1 + \frac{3}{4} \right) = \frac{7}{12}$$

或 $w_{33} = 1 - \left(\frac{1}{12} + \frac{1}{3} \right) = \frac{7}{12}$.

即

$$w = \begin{bmatrix} \frac{1}{3} & \frac{1}{15} & \frac{1}{12} \\ \frac{1}{3} & \frac{2}{3} & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{4}{15} & \frac{7}{12} \end{bmatrix}$$

这两个 w 并不相同, 但因为他们都满足细致平衡原理的条件, 都能给出所需的分布. 如果求解这个矩阵的本征方程, 就能得到同样的概率分布.

3, 还可以选择 w^{gen} 不为常数, 例如,

$$w_{11}^{\text{gen}} = w_{33}^{\text{gen}} = 0$$

$$w_{12}^{\text{gen}} = w_{21}^{\text{gen}} = w_{23}^{\text{gen}} = w_{32}^{\text{gen}} = 0.2$$

$$w_{13}^{\text{gen}} = w_{31}^{\text{gen}} = 0.8$$

$$w_{22}^{\text{gen}} = 0.6$$

上面的选择满足 $w_{ij}^{\text{gen}} = w_{ji}^{\text{gen}}$, 类似求得

$$w = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{25} & \frac{1}{5} \\ \frac{1}{5} & \frac{4}{5} & \frac{1}{5} \\ \frac{4}{5} & \frac{4}{25} & \frac{3}{5} \end{bmatrix}$$

求解该矩阵的本征方程, 同样能得到给定的分布.

4, 当然, 也可以取 w_{ij}^{gen} 不对称的情况, 只要细致平衡条件能够满足, 仍然可以得到正确的概率分布. 在下一个例子中讨论.

从任意一个状态出发, 例如, 系统在状态 1, 此时 $\pi_1 = 1, \pi_2 = \pi_3 = 0$, 经过若干次变换 (转移), 都收敛到给定的分布. 这只要注意到对每一个 w , 于足够大的 N , 都有

$$w^N = \begin{bmatrix} 0.1 & 0.1 & 0.1 \\ 0.5 & 0.5 & 0.5 \\ 0.4 & 0.4 & 0.4 \end{bmatrix}$$

对于任意一个归一化的矢量

$$\pi = \begin{bmatrix} \pi_1 \\ \pi_2 \\ 1 - \pi_1 - \pi_2 \end{bmatrix}$$

都有

$$w^N \pi = \begin{bmatrix} 0.1 \\ 0.5 \\ 0.4 \end{bmatrix}$$

计算表明：到 4 位有效数字，有：

$$\begin{bmatrix} 0 & 0.1 & 0.125 \\ 0.5 & 0.5 & 0.5 \\ 0.5 & 0.4 & 0.375 \end{bmatrix}^4 = \begin{bmatrix} 0.1002 & 0.1000 & 0.1000 \\ 0.5000 & 0.5000 & 0.5000 \\ 0.3998 & 0.4000 & 0.4000 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 0 & 0.1 & 0.125 \\ 0.5 & 0.5 & 0.5 \\ 0.5 & 0.4 & 0.375 \end{bmatrix}^5 = \begin{bmatrix} 0.1000 & 0.1000 & 0.1000 \\ 0.5000 & 0.5000 & 0.5000 \\ 0.4000 & 0.4000 & 0.4000 \end{bmatrix}$$

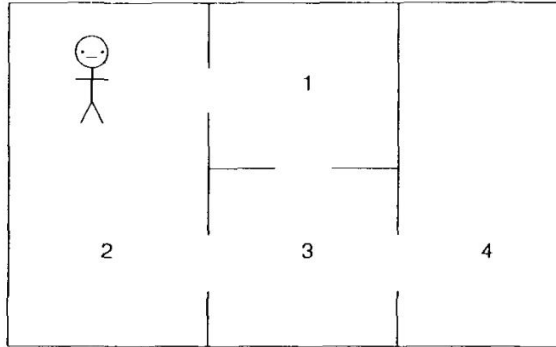
$$\begin{bmatrix} \frac{1}{3} & \frac{1}{15} & \frac{1}{12} \\ \frac{1}{3} & \frac{2}{3} & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{4}{15} & \frac{7}{12} \end{bmatrix}^9 = \begin{bmatrix} 0.1000 & 0.1000 & 0.1000 \\ 0.5000 & 0.5000 & 0.5000 \\ 0.4000 & 0.4000 & 0.4000 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{25} & \frac{1}{5} \\ \frac{1}{5} & \frac{4}{5} & \frac{1}{5} \\ \frac{4}{5} & \frac{4}{25} & \frac{3}{5} \end{bmatrix}^{19} = \begin{bmatrix} 0.1000 & 0.1000 & 0.1000 \\ 0.5000 & 0.5000 & 0.5000 \\ 0.4000 & 0.4000 & 0.4000 \end{bmatrix}$$

即不同的转移概率收敛速度不同。

例题 6.3. 对于如图所示的公寓房，房内的学生在房间内做无规运动，即在确定的时间间隔内，转移一次房间，如果他处于四个房间的概率分别为 $p_1 = p_2 = \frac{1}{4}$, $p_3 = \frac{3}{8}$, $p_4 = \frac{1}{8}$ ，试求出能够达到这个分布的转移矩阵。

解:



如图所示, 不能简单地取选择概率相同, 因为某些房间之间不通, 对应的选择概率为 0. 对于互通的房间, 取到达每个可去房间的选择概率相同, 这样就有

$$\begin{aligned} w_{21}^{\text{gen}} &= w_{31}^{\text{gen}} = \frac{1}{2} \\ w_{12}^{\text{gen}} &= w_{32}^{\text{gen}} = \frac{1}{2} \\ w_{13}^{\text{gen}} &= w_{23}^{\text{gen}} = w_{43}^{\text{gen}} = \frac{1}{3} \\ w_{34}^{\text{gen}} &= 1 \end{aligned}$$

其余 $w_{ij}^{\text{gen}} = 0$. 这个选择是前面所说的第 4 种情形, 即选择概率非对称的情形. 由细致平衡条件,

$$w_{ij}^{\text{gen}} w_{ij}^{\text{acc}} \pi_j = w_{ji}^{\text{gen}} w_{ji}^{\text{acc}} \pi_i$$

如果选

$$w_{ij}^{\text{acc}} = \min \left(\frac{w_{ji}^{\text{gen}} \pi_i}{w_{ij}^{\text{gen}} \pi_j}, 1 \right)$$

则细致平衡条件能够满足. 按照这个规则, 对 4 个房间: $w_{21}^{\text{acc}} = 1, w_{31}^{\text{acc}} = 1, w_{12}^{\text{acc}} = 1, w_{32}^{\text{acc}} = 1, w_{13}^{\text{acc}} = 1, w_{23}^{\text{acc}} = 1, w_{43}^{\text{acc}} = 1, w_{34}^{\text{acc}} = 1$, 这样

$$\begin{aligned} w_{21} &= w_{31} = \frac{1}{2} \\ w_{12} &= w_{32} = \frac{1}{2} \\ w_{13} &= w_{23} = \frac{1}{3}, \quad w_{43} = \frac{1}{3} \\ w_{34} &= 1 \end{aligned}$$

其余 $w_{ij} = 0$. 即

$$w = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{3} & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{3} & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 1 \\ 0 & 0 & \frac{1}{3} & 0 \end{bmatrix}$$

也可以把所在房间也包含在选择之中, 这样就有

$$\begin{aligned} w_{11}^{\text{gen}} &= w_{21}^{\text{gen}} = w_{31}^{\text{gen}} = \frac{1}{3} \\ w_{12}^{\text{gen}} &= w_{22}^{\text{gen}} = w_{32}^{\text{gen}} = \frac{1}{3} \\ w_{13}^{\text{gen}} &= w_{23}^{\text{gen}} = w_{33}^{\text{gen}} = w_{43}^{\text{gen}} = \frac{1}{4} \\ w_{34}^{\text{gen}} &= w_{44}^{\text{gen}} = \frac{1}{2} \end{aligned}$$

其余 $w_{ij}^{\text{gen}} = 0$. 对 4 个房间: $w_{21}^{\text{acc}} = 1$, $w_{31}^{\text{acc}} = 1$, $w_{12}^{\text{acc}} = 1$, $w_{32}^{\text{acc}} = 1$, $w_{13}^{\text{acc}} = \frac{8}{9}$, $w_{23}^{\text{acc}} = \frac{8}{9}$, $w_{43}^{\text{acc}} = \frac{2}{3}$, $w_{34}^{\text{acc}} = 1$

$$\begin{aligned} w_{11} &= w_{21} = w_{31} = \frac{1}{3} \\ w_{12} &= w_{22} = w_{32} = \frac{1}{3} \\ w_{13} &= w_{23} = \frac{2}{9}, \quad w_{33} = \frac{7}{18}, \quad w_{43} = \frac{1}{6} \\ w_{34} &= \frac{1}{2}, \quad w_{44} = \frac{1}{2} \end{aligned}$$

其余 $w_{ij} = 0$. 如前所述, 其中的对角元有两种求法. 例如 $w_{33} = w_{33}^{\text{gen}} + w_{13}^{\text{gen}}(1 - w_{13}^{\text{acc}}) + w_{23}^{\text{gen}}(1 - w_{23}^{\text{acc}}) + w_{43}^{\text{gen}}(1 - w_{43}^{\text{acc}}) = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{9} + \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{9} + \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{3} = \frac{7}{18}$, 或 $w_{33} = 1 - (w_{13} + w_{23} + w_{43}) = 1 - (\frac{2}{9} + \frac{2}{9} + \frac{1}{6}) = \frac{7}{18}$. 即

$$w = \begin{bmatrix} \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{2}{9} & 0 \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{2}{9} & 0 \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{7}{18} & \frac{1}{2} \\ 0 & 0 & \frac{1}{6} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

这两个看上去不同的 p 都能得到正确的概率分布.

计算表明

$$\begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{3} & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{3} & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 1 \\ 0 & 0 & \frac{1}{3} & 0 \end{bmatrix}^{31} = \begin{bmatrix} 0.2500 & 0.2500 & 0.2500 & 0.2500 \\ 0.2500 & 0.2500 & 0.2500 & 0.2500 \\ 0.3750 & 0.3750 & 0.3750 & 0.3750 \\ 0.1250 & 0.1250 & 0.1250 & 0.1250 \end{bmatrix}$$

拟
is 算法

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{2}{9} & 0 \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{2}{9} & 0 \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{7}{18} & \frac{1}{2} \\ 0 & 0 & \frac{1}{6} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}^{17} = \begin{bmatrix} 0.2500 & 0.2500 & 0.2500 & 0.2500 \\ 0.2500 & 0.2500 & 0.2500 & 0.2500 \\ 0.3750 & 0.3750 & 0.3750 & 0.3750 \\ 0.1250 & 0.1250 & 0.1250 & 0.1250 \end{bmatrix}$$

即第二种选择收敛要快一些.

两种选择的乘积也是可能的选择, 例如

$$\begin{bmatrix} \frac{5}{18} & \frac{5}{18} & \frac{13}{54} & \frac{1}{6} \\ \frac{5}{18} & \frac{5}{18} & \frac{13}{54} & \frac{1}{6} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{7}{18} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{9} & \frac{1}{9} & \frac{7}{54} & \frac{1}{6} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{3} & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{3} & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 1 \\ 0 & 0 & \frac{1}{3} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{2}{9} & 0 \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{2}{9} & 0 \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{7}{18} & \frac{1}{2} \\ 0 & 0 & \frac{1}{6} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

其收敛速度更快

$$\begin{bmatrix} \frac{5}{18} & \frac{5}{18} & \frac{13}{54} & \frac{1}{6} \\ \frac{5}{18} & \frac{5}{18} & \frac{13}{54} & \frac{1}{6} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{7}{18} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{9} & \frac{1}{9} & \frac{7}{54} & \frac{1}{6} \end{bmatrix}^5 = \begin{bmatrix} 0.2500 & 0.2500 & 0.2500 & 0.2500 \\ 0.2500 & 0.2500 & 0.2500 & 0.2500 \\ 0.3750 & 0.3750 & 0.3750 & 0.3750 \\ 0.1250 & 0.1250 & 0.1250 & 0.1250 \end{bmatrix}$$

6.9 蒙特卡洛模拟, Metropolis 算法

热力学量的计算有两类, 一类是计算平均值, 例如内能为哈密顿量的平均值, 压强可以通过位力的平均值得到等等. 另一类不能通过平均值计算, 例如熵, 自由能等等. 这一节讨论平均值的计算, 后面再讨论自由能的计算.

为了计算在给定分布下的平均值, 通常需要计算一个多重积分 (对于分立变量的系统, 是一个对各种位形的求和), 如果所考虑的系统有 N 个原子, 就需要计算 $3N$ 重积分, N 通常是一个非常大的数, 例如, 为了得到可靠的结果, N 一般取 100 - 10000 左右. 计算这样高重的积分, 除非可以解析求解, 否则蒙特卡洛 (Monte Carlo) 方法就是唯一选择.

蒙特卡洛方法计算积分的基本思路是在积分区域内取一系列均匀分布的随机点 $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_M$, 在这些随机点上计算被积函数的值并求平均, 再乘以积分区域的体积. 以

正则系综为例, 计算力学量 $A(\mathbf{x}_i)$ 的平均值所对应的积分可以写成

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{i=1}^M A(\mathbf{x}_i) \exp\{-\beta H(\mathbf{x}_i)\}}{\sum_{i=1}^M \exp\{-\beta H(\mathbf{x}_i)\}} \quad (6.9.1)$$

稍一分析, 就可发现这种作法完全行不通. 由于指数因子的存在, 整个被积函数在积分区域内剧烈变化, 这将导致误差很大. 实际情况比这还要糟糕, 因为被积函数相差太大, 对于有限位数的计算机来说, 式(6.9.1)的求和根本无法进行. 为了能够计算并得到结果, 可以不在积分区域内均匀取点, 而是按照某种分布 $P(\mathbf{x})$ 取点, 此时式 (6.9.1) 成为

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{i=1}^M A(\mathbf{x}_i) \exp\{-\beta H(\mathbf{x}_i)\}/P(\mathbf{x}_i)}{\sum_{i=1}^M \exp\{-\beta H(\mathbf{x}_i)\}/P(\mathbf{x}_i)} \quad (6.9.2)$$

如果取

$$P(\mathbf{x}_i) = \frac{\exp\{-\beta H(\mathbf{x})\}}{Q} \quad (6.9.3)$$

为正则分布, 则精度可大大提高, 且式(6.9.2)简化为

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A(\mathbf{x}_i) \quad (6.9.4)$$

$\langle A \rangle$ 的误差可以估计为

$$\Delta A = \frac{X_\alpha \sigma}{\sqrt{M}}$$

其中

$$\sigma^2 = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A(\mathbf{x}_i)^2 - \langle A \rangle^2$$

一般, 取 $X_\alpha = 1$, 这样, 大致保证所求的物理量, 即 $A(\mathbf{x}_i)$ 的数学期望值 $E(A)$ 有 0.68 的概率在 $\langle A \rangle \pm \Delta A$ 的范围内.

现在的问题在于, 如何实现按正则分布的抽样? 为此, 先简单介绍一下马尔柯夫 (Markov) 过程.

对于一个我们所要研究的统计物理系统, 它可以处于各种允许的微观状态. 例如对于一个由 N 个粒子组成的系统, 给定了每个粒子的位置和动量就决定了一个状态, 这可用由 $3N$ 维位置空间和 $3N$ 维动量空间构成的 $6N$ 维相空间的一个点来表示. 从经典角度来讲, 系统可有无穷多个微观状态, 但量子力学的不确定关系限制了相空间一个“点”最小为 h^{3N} , h 为普朗克常数. 因而系统总的微观状态数约为

$$\left(\frac{4\pi}{3} \bar{p}^3 V\right)^N \frac{1}{h^{3N} N!}$$

式中 \bar{p} 为单个粒子动量大小的平均值, V 为体积, 分母上的 $N!$ 因子是由于在微观上不区分非常相似的粒子. 注意到, 当 N 较大时, 系统的微观状态数非常大, 因而对所有状态的

求和根本无法做到. 我们所要做的事情是, 在所有微观状态中选出很小的一部分, 并利用这一小部分微观状态做计算. 这一小部分微观状态作为系统所有微观状态的代表, 需要满足正则分布. 实现这个要求的方法是通过一个随机的马尔柯夫过程来抽样.

构造一个过程, 从系统的某一微观状态出发, 并在过程的每一步转移到一个新的状态. 为了确定起见, 下面用 \mathbf{X}_i 代表系统的微观状态, 如果从 \mathbf{X}_0 出发, 则这一过程产生一系列状态 $\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_i, \dots$, 这一系列状态构成一个链. 所谓马尔柯夫过程, 是指这样一种过程, 在过程的每一步所达到的状态只与前一状态有关, 从一状态 r 到另一状态 s 的转移通过一转移概率 $w(\mathbf{X}_r \rightarrow \mathbf{X}_s)$ 来实现. 由马尔柯夫过程产生的一系列状态构成一个序列, 称为马尔柯夫过程链.

为了实现按照正则分布抽样, 可以构造这样一个马尔柯夫过程链, 使得无论从何状态出发, 存在一个大数 M_0 , 在丢掉链的前面 M_0 个状态后, 链上其余的状态满足正则分布. 现在来证明, 只要取 $w(\mathbf{X}_r \rightarrow \mathbf{X}_s)$ 满足如下条件, 就可达到我们的要求.

$$p(\mathbf{X}_r)w(\mathbf{X}_r \rightarrow \mathbf{X}_s) = p(\mathbf{X}_s)w(\mathbf{X}_s \rightarrow \mathbf{X}_r) \quad (6.9.5)$$

式中 $p(\mathbf{X})$ 为正则分布(6.9.3). 这一式子又称为细致平衡条件. 为了证明(6.9.5), 考虑很多个平行的马尔柯夫过程链, 在给定的某一步, 有 N_r 个链处于第 r 个态, N_s 个链处于第 s 个态. 于是在下一步从 r 态到 s 态的数目为

$$N_{r \rightarrow s} = N_r w(\mathbf{X}_r \rightarrow \mathbf{X}_s)$$

从 s 态到 r 态的数目为

$$N_{s \rightarrow r} = N_s w(\mathbf{X}_s \rightarrow \mathbf{X}_r)$$

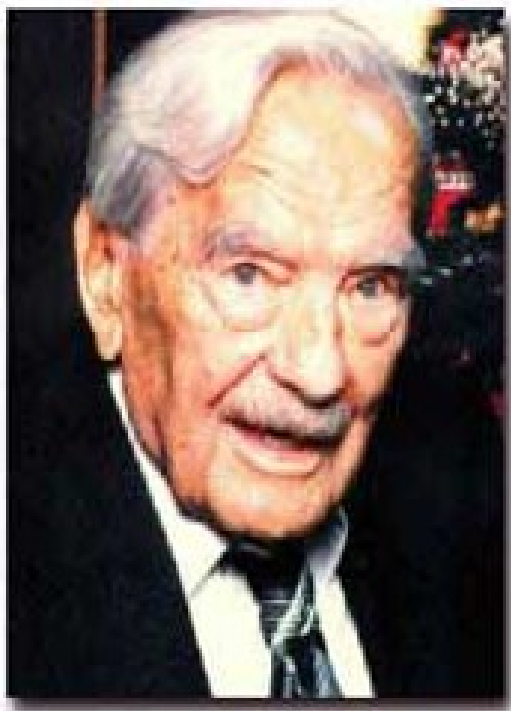
从 r 态到 s 态的净转移的数目为

$$\Delta N_{r \rightarrow s} = N_r w(\mathbf{X}_s \rightarrow \mathbf{X}_r) \left[\frac{w(\mathbf{X}_r \rightarrow \mathbf{X}_s)}{w(\mathbf{X}_s \rightarrow \mathbf{X}_r)} - \frac{N_s}{N_r} \right] \quad (6.9.6)$$

若 $w(\mathbf{X}_r \rightarrow \mathbf{X}_s)$ 满足式(6.9.5), 则(6.9.6)成为

$$\Delta N_{r \rightarrow s} = N_r w(\mathbf{X}_s \rightarrow \mathbf{X}_r) \left[\frac{p(\mathbf{X}_s)}{p(\mathbf{X}_r)} - \frac{N_s}{N_r} \right] \quad (6.9.7)$$

这是一个十分重要的结果, (6.9.7)表明, 如果二个状态之间不满足正则分布, 若 $\frac{N_s}{N_r} < \frac{p(\mathbf{X}_s)}{p(\mathbf{X}_r)}$, 则 $\Delta N_{r \rightarrow s} > 0$, 若 $\frac{N_s}{N_r} > \frac{p(\mathbf{X}_s)}{p(\mathbf{X}_r)}$, 则 $\Delta N_{r \rightarrow s} < 0$, 即这一马尔柯夫过程的演化结果将总是使 $\frac{N_s}{N_r}$ 趋于 $\frac{p(\mathbf{X}_s)}{p(\mathbf{X}_r)}$. 这样, 就证明了我们的论断.



有了上面的定理, 就可以实现正则分布的抽样了, 只要选择一个满足细致平衡条件的转移概率, 产生一个马尔柯夫过程链, 丢掉链的前面 M_0 个状态, 其余状态就满足正则分布. 也就是说, 通过这样一个过程, 我们从所有微观状态中选出了很小的一部分, 这一小部分尽管数量远小于微观状态的总数, 但他们满足与所有微观状态相同的分布. 于是, 可以用这些态进行计算.

五十年代初, Metropolis 提出了一个满足细致平衡条件的算法, 这个算法此后得到了非常广泛的应用, 现在, 这一算法被称为 Metropolis 算法. 考虑从 r 态到 s 态的转移, 若二状态的能量差为

$$\delta H \equiv H(\mathbf{X}_s) - H(\mathbf{X}_r)$$

则

$$\frac{w(\mathbf{X}_r \rightarrow \mathbf{X}_s)}{w(\mathbf{X}_s \rightarrow \mathbf{X}_r)} = \exp\{-\beta\delta H\}$$

$w(\mathbf{X}_r \rightarrow \mathbf{X}_s)$ 由两部分构成, 一部分是选择概率 $T(\mathbf{X}_r \rightarrow \mathbf{X}_s)$, 即所有微观状态中选择状态 s , 第二部分是接受概率 $w_a(\mathbf{X}_r \rightarrow \mathbf{X}_s)$, 即接受所选状态的概率.

$$w(\mathbf{X}_r \rightarrow \mathbf{X}_s) = T(\mathbf{X}_r \rightarrow \mathbf{X}_s)w_a(\mathbf{X}_r \rightarrow \mathbf{X}_s) \quad (6.9.8)$$

通常, $T(\mathbf{X}_r \rightarrow \mathbf{X}_s)$ 在离开状态 r 的一定“范围”内取为常数, “范围”之外为 0. 对于粒子系统, 实际的操作过程就是选择一个粒子, 使其移动到附近的一点. 当年 Metropolis

选择

$$w_a(\mathbf{X}_r \rightarrow \mathbf{X}_s) = \begin{cases} \exp\{-\beta\delta H\} & \text{如果 } \delta H > 0 \\ 1 & \text{如果 } \delta H \leq 0 \end{cases} \quad (6.9.9)$$

这就是 Metropolis 算法.

应当注意的是, w 的选择并不唯一, 只要满足(6.9.5)的要求即可, 但不同的 w 收敛速度往往差别很大, 如何选择合适的 w 以达到尽可能快的收敛速度和尽可能高的计算精度仍然是当前蒙特卡洛算法研究的前沿课题之一.

目前常用的另一种选择是

$$w_a(\mathbf{X}_r \rightarrow \mathbf{X}_s) = \frac{1}{2} \left[1 - \tanh\left(\frac{\beta\delta H}{2}\right) \right] \quad (6.9.10)$$

需要特别注意的是, 这个 s 的集合包含 r 自己, 如果选择的一个 s 不被接受, 则 r 就作为马尔科夫链上的一个新的状态.

6.10 Ising 模型的 Monte Carlo 模拟

这一节以 Ising 模型为例, 介绍分立变量模型 Monte Carlo 模拟方法.

设想在空间中构造一个格子, 格点以 i 标记, 在每个格点上赋予一个变量, 记为 s_i , 取值 ± 1 . 这个变量在物理上可以描述多种物理过程, 其中之一是描述磁性, 在此情况下, 把 s_i 称为第 i 格点上的自旋, 取值 ± 1 现在称为自旋向上和自旋向下. 在最简单的情况下, 假定最近邻格点之间有相互作用, 其相互作用能量为 $-Js_i s_j$, 这样就有如下的 Ising 模型的 Hamiltonian 量

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j - h \sum_i s_i \quad (6.10.1)$$

式中 J 现在称为交换积分, h 为外场. 求和号的下标 $\langle ij \rangle$ 表示对所有近邻对求和.

Ising 模型是最简单的非平庸统计物理模型, 由德国物理学家 Lenz 在二十年代提出, 这一模型可用来描述单轴各向异性磁性系统, 合金等物理体系, 同时也是一个十分有兴趣的理论模型. Ising 最早给出了这一模型在一维情况下的严格解, 证明了在一维下这一模型不存在相变. Onsager 于 1945 年做出了零场下这一模型在二维空间的严格解并计算了它的相变温度, 比热在相变点的行为等热力学量. 杨振宁在 1952 年解出了外场很小时二维空间的 Ising 模型, 求出了序参量的临界行为. 由于对这一模型的很多行为目前了解的比较透彻, 因此它经常被用来做为检验各种数值方法或解析近似方法的标准.

1969 年, A. E. Ferdinand 和 M. E. Fisher[?] 求得了有限尺寸 2D Ising 模型在周期性边界条件下的严格解, 成为检验模拟结果的一个有效标准.

与 Ising 模型类似的还有 Heisenberg 模型:

$$H = - \sum_{\langle ij \rangle} (J_x S_x^i S_x^j + J_y S_y^i S_y^j + J_z S_z^i S_z^j) \quad (6.10.2)$$

式中, 求和号的下标 $\langle ij \rangle$ 表示对于近邻对的求和, J_x, J_y, J_z 称为交换积分, $\mathbf{S} = (S_x, S_y, S_z)$ 为自旋矢量. \mathbf{S} 可为量子算符, 也可取为经典量, 分别对应于量子 Heisenberg 模型和经典 Heisenberg 模型. 在这里, 只讨论经典问题.

若 $J_x = J_y = J_z \equiv J$, 则上式成为各向同性的 Heisenberg 模型:

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}^i \cdot \mathbf{S}^j \quad (6.10.3)$$

通过适当调整 J , 式中的 \mathbf{S} 可以看作三维空间的单位矢量. 如果把矢量 \mathbf{S} 的维数降为二, 得到所谓的 XY 模型; 矢量 \mathbf{S} 的维数为一时即为 Ising 模型; 当矢量 \mathbf{S} 的维数趋于无穷大时, 对应于球模型; 而当矢量 \mathbf{S} 的维数趋于零时, 可用来描写高分子溶液.

在 Ising 模型中, 如果 s 的取值不是 ± 1 , 而可以取多个值, 则对应于所谓 Potts 模型.

为了模拟 Ising 模型, 首先要确定模型的各个方面:

- 给定一个晶格和晶格的尺寸. 例如, 可以取一个简单立方格子, 取三个方向的大小均为 L . 在每个格点上放置一个自旋变量 s_i , 可以取值 ± 1 .
- 指定一个初始位形. 一般来说, 如果在临界温度之下进行计算, 通常取所有自旋沿同一方向为初始位形, 而如果在临界温度之上进行计算, 通常取随机分布的自旋取向为初始位形, 也可取所有自旋沿同一方向为初始位形. 这是由于在临界温度之下的平衡位形是有序的, 若从一无序位形出发, 系统在演变中将形成若干个有序的区域, 相邻区域的边界上将出现畴壁. 当然, 如果计算的目的是为了研究畴壁, 则必须从一自旋取向为随机分布的初始位形出发.
- 确定适当的边界条件, 因为计算总是对有限大小的系统进行的, 选择合适的边界条件对于得到好的结果十分重要. 如果感兴趣的是系统的体性质, 则应尽量消除边界的影响, 此时一般取周期性边界条件, 即在每个方向上, 取 $s_{L+1} \equiv s_1$. 然而, 周期性边界条件对于写并行计算的程序不太方便, 而并行计算是当前计算科学发展的一个重要方向, 因此, 另一种称为螺旋周期边界条件得到了较多的应用, 以二维正方格子为例, 这种边界条件是让每一行的最后一个自旋与其下一行的第一个自旋相同.
- 确定选取产生一系列状态的方式, 即选定 $T(x \rightarrow x')$. 一般来说, Markov 链中的每一个状态与其前一个状态相差应较小, 因为如果两个状态相差过大, 其能量差亦较

大, 从而转移概率太小, 计算很容易陷入相空间中初态附近一个很小的子空间内. 与出发状态最近的状态是翻转一个自旋, 翻转的方式可以沿格点顺序进行, 也可以每次随机选择一个格点的自旋翻转, 这是一种不保持总自旋守恒的计算. 如果要保持总自旋守恒, 则可以每次交换一对相邻自旋, 相邻对的选择可以随机或顺序进行. 这样, 选择的新状态与原状态相差很小, 接受的概率就不会很小.

对于 Ising 模型, 人们通常感兴趣的热力学量是能量

$$E = \langle H \rangle$$

序参量

$$m = \left\langle \frac{1}{N} \sum_i s_i \right\rangle$$

能量的涨落

$$\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2$$

序参量的涨落

$$\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2$$

等. 能量的涨落与系统的比热成正比, 而序参量的涨落则正比于系统的磁化率.

对于 Ising 模型, Metropolis 算法的实现方式为: 1, 随机或顺序选取一个格点作为翻转对象, 这一步为实现 T ; 2, 以概率 $\min(1, \exp(-\delta H/T))$ 翻转此格点的自旋.

下面, 给出二维 Ising 模型的 Monte Carlo 模拟具体实现的一些细节. 考虑一个 $N = L \times L$ 的正方格子, 把 Ising 自旋置于格点上. 用两种方式标记格点, 一种是用两个数 (k, l) 来标记, 表示的是第 k 行的 l 个格点, k 和 l 的取值为从 1 到 L ; 另一种是用一个数 i 标记, i 取值从 0 到 $N - 1$. 这两种标记之间的关系是:

$$i = (k - 1) \times L + (l - 1)$$

或反过来

$$k = [i/L] + 1, \quad l = \text{mod}(i, L) + 1$$

这里 $[]$ 表示取整, $\text{mod}(i, L)$ 为取 i/L 的余数.

指定边界条件为周期性边界条件, 即把第 1 列和第 L 列作为最近邻列, 第 1 行和第 L 行作为最近邻行. 在格点内部, 即 k 和 l 不等于 1 和 L 时, (k, l) 的最近邻是 $(k \pm 1, l)$ 和 $(k, l \pm 1)$ 四个格点; 若 $k = 1, l \neq 1, l \neq L$ 时, 近邻为 $(1, l \pm 1), (2, l), (L, l)$; 若 $k = L, l \neq 1, l \neq L$ 时, 近邻为 $(L, l \pm 1), (1, l), (L - 1, l)$; 若 $l = 1, k \neq 1, k \neq L$ 时, 近邻为 $(k \pm 1, 1), (k, 2), (k, L)$; 若 $l = L, k \neq 1, k \neq L$ 时, 近邻为 $(k \pm 1, L), (k, L - 1), (k, 1)$. 另外四个特殊点即四个顶点: $(1, 1)$ 的最近邻为 $(2, 1), (1, 2), (L, 1), (1, L)$; $(1, L)$ 的最

近邻为 $(2, L)$, $(1, L - 1)$, (L, L) , $(1, 1)$; $(1, 1)$ 的最近邻为 $(2, 1)$, $(1, 2)$, $(L, 1)$, $(1, L)$; (L, L) 的最近邻为 $(L - 1, L)$, $(L, L - 1)$, $(1, L)$, $(L, 1)$. 用一维表示时, 只要把上述结果带入对应关系即可, 其实现的方式可以通过简单的分支判断得到.

在指定了格点之后, 下一步是指定初始条件. 除非特殊需要, 一般都取所有的自旋指向同一方向, 即令所有 $s_i = 1$. 在高温情形, 系统很快就演化到混乱位型, 在低温情形, 系统保持对应的有序性. 如果从一个完全随机的位型出发, 在低温下, 将会出现畴结构. 而畴结构的寿命非常长, 在模拟过程中几乎不可能消失.

然后就是具体的模拟过程: 把尝试翻转 N 个自旋定义为一个 Monte Carlo 步 (MCS), 即平均而言, 每个自旋翻转了一次为一个 MCS. 设定一个需要丢弃的 Monte Carlo 步数 N_{dis} , 总的 Monte Carlo 步数 N_{tot} . 给定温度 T 和外场 h . 计数器置零.

每次 Monte Carlo 操作包含如下几步:

1. 选择一个格点 i , 其自旋将考虑作翻转 $s_i \rightarrow -s_i$. 格点 i 的选择, 一般来说可有很多种不同的方法, 最常用的有两种, 一种是顺序取每一个格点, 另一种是随机的选取. 在随机选取时, 应使每个格点平均说来被访问的次数相同
2. 计算与此翻转相联系的能量变化 δH .
3. 用式 (6.9.9) 计算这一翻转的转移概率 w .
4. 产生一在 $[0, 1]$ 之间均匀分布的随机数 ξ .
5. 如果 $\xi < w$, 则翻转该自旋, 否则, 保持不变. 不论何种情况, 其结果都作为一新的状态.
6. 分析该状态, 为计算平均值收集数据.

上述操作的前面 N_{dis} 次为热化过程或称为趋向平衡过程, 在进行这些操作时, 最后一步不需要做. 在完成热化过程后, 再进行 $N_{\text{tot}} - N_{\text{dis}}$ 步操作, 在此过程中计算对应状态的能量, 磁化, 并累加. 完成总计 N_{tot} 步操作后, 把累加的能量, 磁化等除以 $N_{\text{tot}} - N_{\text{dis}}$, 得到对应的平均值.

一次有价值的计算通常需要做几千或几万个 MCS. 有时, 为了得到高精度的结果, 甚至要作百万 MCS 以上的计算. N_{tot} 为所需计算的 MCS 乘以格点数.

针对具体实现, 再讨论一些细节.

由于每一个状态与其前导状态最多相差一个自旋翻转, 因而其物理性质具有很强的关联. 这样, 上述过程的第 6 步不必对每次自旋翻转都进行, 而是每间隔一个或数个 MCS (视问题的关联时间的大小) 进行一次. 另外, 如在前面已经指出过的, 前面若干个 MCS 应舍弃.

计算能量差是最费时的工作, 对于 Ising 模型, 由于能量差只取很少几个数值, 可以预先算好存起来以节省计算量. 这一技巧不仅适用于 Ising 模型, 也适用于其它分立变量的模型如 Potts 模型等. 对于一个 $L \times L$ 的简单正方格子, 一个给定自旋, 共有 4 个最近邻格点, 因此, 对其最近邻的求和只取 5 个可能的值, 也就是说

$$s_i \sum_{\langle ij \rangle} s_j = \{-4, -2, 0, 2, 4\} \quad (6.10.4)$$

对应于 s_i 的 4 个近邻格点中全与 s_i 反向, 3 个反向, ..., 1 个反向, 全不反向. 5 种情形下, 当 s_i 翻转时, 对应的能量差为

$$\delta H = 2Js_i \sum_{\langle ij \rangle} s_j = \{8J, 4J, 0, -4J, -8J\}$$

实际计算时, 通常先计算出所有可能的能量差对应的 $e^{-\delta H/kT}$, 把这几个数放入一个数组, 然后在使用时直接查表即可, 这样可以大大减少计算时间.

Metropolis 算法中, 每一个位形来自其前一个位形的微小变化 (或不变), 显然与前一个位形紧密相关. 通常在经过几个蒙特卡洛步之后, 位形之间的关联才会消失. 统计误差的公式 $\Delta A = \sigma / \sqrt{M}$ 通常低估了统计误差, 正确的公式应该是

$$\Delta A = \frac{\sigma}{\sqrt{M}} \sqrt{1 + 2\tau} \quad (6.10.5)$$

τ 为相关时间, 大致上就是为了产生相互独立的位形所需要的蒙特卡洛步. 相关时间 τ 可以通过下面的方式来计算. 定义相关函数

$$f(t) = \frac{\langle A(0)A(t) \rangle - \langle A \rangle^2}{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}, \quad (6.10.6)$$

此处时间 t 以蒙特卡洛步来量度. 这里的角括号代表对于蒙特卡洛步的平均

$$\langle A(0)A(t) \rangle = \frac{1}{M} \sum_{n=1}^M A(n)A(n+t)$$

$A(n)$ 为物理量 A 在第 n 个蒙特卡洛步的值. 相关时间可以由下式定义和计算

$$\tau = \sum_{t=1}^{\infty} f(t) \quad (6.10.7)$$

在远离临界点时, τ 大概为 3 左右. 在临界点附近, 因临界慢化, τ 可以变得非常长, 并在临界点发散, 因此, 这里描述的模拟方法无法计算临界点附近的性质. 本章后面会专门讨论这一问题.

这一节以正则系综为例, 介绍了蒙特卡罗方法的梗概, 在处理实际问题时, 则应根据需要, 采用不同的系综. 针对定压定温系综, 巨正则系综等的蒙特卡罗方法都已经有了很好的发展和研究, 读者在需要时可以查阅相关专著和文献 [?].

6.11 有限尺寸相关问题

Monte Carlo 计算的系统远小于实际宏观系统, 系统的粒子数 (格点数) 通常是数千到百万量级. 对于这样的有限系统, 边界导致的尺寸效应不可忽略. 实际计算时, 通常关心的是热力学极限下的结果. 即使使用了周期性边界条件, 计算结果仍然是系统尺寸的函数. 为了获得热力学极限, 就需要做外推处理. 在大多数情况下, 只要计算出几个不同尺寸下的结果, 把所得结果和 $\frac{1}{L}$ 作图, 然后外推到 $L \rightarrow \infty$.

在有些情况下, 有限体系会导致其他问题. 例如, 在 Ising 模型计算序参量时, 在 $T < T_c$ 时, 因为系统的尺寸有限, 在较长的模拟时间下, 系统能够在 $m = \frac{1}{L^2} \sum_i s_i$ 为正或为负之间反复转换多次 (图6.11.1), 但在热力学极限下, 系统的序参量不可能发生正负之间的转换. 这样, 如果在模拟计算中求序参量的平均值, 在 $T < T_c$ 时, 无法得到收敛的结果, 为了克服这一问题, 通常计算序参量绝对值的平均, 即计算 $\langle |m| \rangle = \langle |\frac{1}{L^2} \sum_i s_i| \rangle$. 在 $T \ll T_c$, 这样的计算应该没有问题, 但在 T_c 附近, 这样计算的结果并不能代表序参量, 而这个量的方差, 也不是磁化率. 所以, 在 T_c 附近, 对于计算结果的物理解释必须要小心. 当 $T > T_c$ 时, 序参量的平均值应该是 0, 但如果对序参量的绝对值求平均值, 将得到有限的值, 而这个有限值在某种程度上代表了系统的涨落.

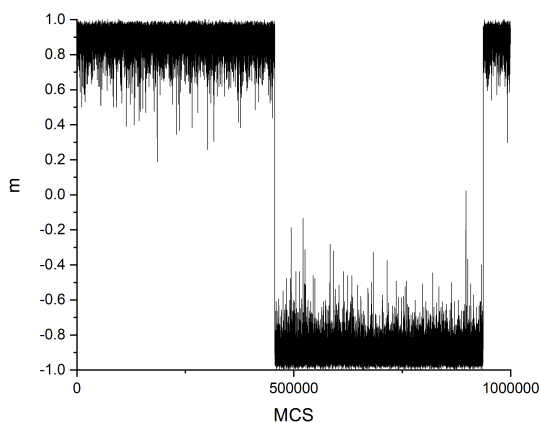
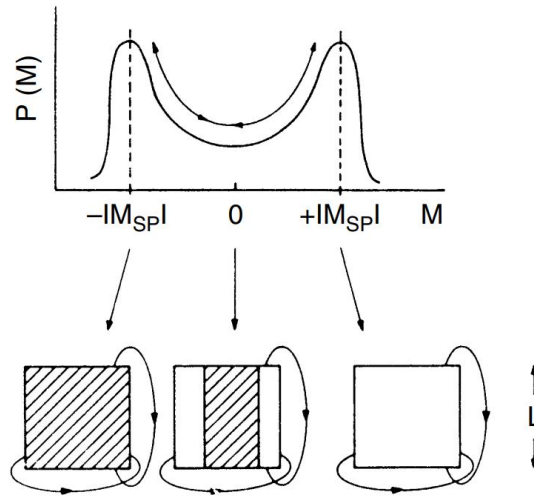


图 6.11.1: 序参量随模拟时间的变化, 二维正方格子, 16×16 , $T = 2.04$

由中心极限定律, 在 $T < T_c$, 序参量满足双峰高斯分布



$$P_L(m) = \frac{1}{2} L^{d/2} (2\pi kT\chi_{(L)})^{-1/2} \times \left\{ e^{-(m-M_L)^2 L^d / (2kT\chi_{(L)})} + e^{-(m+M_L)^2 L^d / (2kT\chi_{(L)})} \right\} \quad (6.11.1)$$

式中, L 是模拟格点的边长, d 是空间维数, $\chi_{(L)}$ 是对应于 L 大小的系统的磁化率. 当 $L \rightarrow \infty$, $M_L \rightarrow \pm M_{sp}$, 即自发磁化的方向不确定. 为了得到确定的自发磁化, 应该先加一个小磁场, 最后再使其趋向于 0 .

$$M_{sp} = \lim_{h \rightarrow 0} \lim_{L \rightarrow \infty} M(T, h)$$

这个分布的两个峰的位置分别为 $\pm M_L$, 因为分布是对称的, 所以, $\langle m \rangle = 0$, 如果对于 $|m|$ 求平均, 等价于只在一半分布上求平均, 于是得到

$$\langle |m| \rangle = M_L$$

当 $T > T_c$ 时, m 的概率分布是

$$P_L(m) = L^{d/2} (2\pi kT\chi_{(L)})^{-1/2} e^{-m^2 L^d / (2kT\chi_{(L)})} \quad (6.11.2)$$

$\langle m \rangle = 0$, 但 $\langle |m| \rangle = \sqrt{\frac{2kT\chi_{(L)}}{\pi L^d}}$, 只有当 $L \rightarrow \infty$ 时才为 0 .

另外一类问题是涉及相变的 Monte Carlo 模拟计算. 在 $T < T_c$, h 从正变为负或从负变为正时, 发生一级相变. 在 $h = 0$ 时, 存在临界点 T_c , 在该点发生连续相变. 对于有限系统, 不会发生突变, 如何从模拟结果提取相变的信息? 这里, 简单介绍使用比较广泛的获得 T_c 的一个方法, 更多的内容, 建议阅读相关文献, 如 Binder 和 Heermann 的书 [?] 及其所引文献. 在热容量和磁化率曲线上, 都有 T_c 的信息, 虽然有限系统的热容量和磁化率没有奇异性, 但会有一个峰, 且峰的高度随着系统的增大而增高, 于是, 可以把峰

的位置定义为对应有限系统的临界温度 $T_c(L)$, 通过外推到 $L \rightarrow \infty$ 而得到 T_c . 这样得到的 T_c , 精度不是很高. Binder 提出了一个确定 T_c 的高精度方法. 为此, 先考察 Binder 累积量

$$U_L = 1 - \frac{\langle m^4 \rangle}{3\langle m^2 \rangle^2}$$

在 $T \rightarrow 0$ 时, 由(6.11.1), $U_L \rightarrow \frac{2}{3}$, 当 $T \rightarrow \infty$ 时, 由(6.11.2), 求得 $U_L \rightarrow 0$. 在 T_c 附近, 因相关长度发散, 相关涨落很强, m 不再满足高斯分布. m 的分布与温度和系统的尺寸有关, 在临界点附近, 物理量满足标度关系, 所以其温度依赖性通过相关长度来体现, 这样, m 的分布是三个量的函数, 即 m, L, ξ , 由有限系统的标度理论, 这三个量只能有两个独立, 可以选定 L 或 ξ 为标度因子, 这样, $P_L(m)$ 可以推断为

$$P_L(m) = \xi^{\beta/\nu} P(L/\xi, m\xi^{\beta/\nu}) = L^{\beta/\nu} \tilde{P}(L/\xi, mL^{\beta/\nu}).$$

其中 ξ 为相关长度, 在 $T \rightarrow T_c$ 时发散, β 是序参量的临界指数, ν 是相关长度的临界指数. P 和 \tilde{P} 是未知函数. 前置标度因子 $\xi^{\beta/\nu}$ 或 $L^{\beta/\nu}$ 以保证 $P_L(m)$ 能归一化,

$$\int_{-\infty}^{\infty} P_L(m) dm = 1$$

这样, 在临界点附近

$$\langle m^4 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} m^4 P_L(m) dm = L^{-4\beta/\nu} \chi_4(L/\xi)$$

$$\langle m^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} m^2 P_L(m) dm = L^{-2\beta/\nu} \chi_2(L/\xi)$$

其中

$$\chi_n = \int_{-\infty}^{\infty} x^n \tilde{P}(L/\xi, x) dx$$

是 L/ξ 的函数, 于是,

$$U_L = 1 - \frac{\chi_4(L/\xi)}{3\chi_2(L/\xi)^2}$$

在 $T = T_c, \xi \rightarrow \infty$, 上式成为

$$U_L = 1 - \frac{\chi_4(0)}{3\chi_2(0)^2}$$

是一个与 L 无关的数. 这就意味着, 对于不同的 L 计算 U_L 与温度的关系, 不同 L 的 U_L 在 $T = T_c$ 时交于一点, 由此便可确定临界温度 T_c . 实际上, 计算结果并不会精确交于一点, 这是因为标度关系并不精确成立, 对于标度关系的修正导致 U_L 在 T_c 仍然微弱地依赖于 T_c . 尽管如此, 通过 Binder 累积量, 已经可以非常精确地确定 T_c 了.

6.12 临界慢化, Swendsen-王建生算法和 Wolff 算法

在临界点附近, 很多热力学量具有奇异性, 相关时间也是如此. 对于一个无穷大的格点, 相关时间按照幂率的方式发散

$$\tau \propto |T - T_c|^{-\nu z} \quad (6.12.1)$$

这里, ν 是相关长度的临界指数, 而 z 称为动态临界指数. 相关时间变得非常长的现象称为临界慢化, 它不仅发生在蒙特卡洛计算中, 也发生在实际的系统中, 在临界点附近, 实际系统趋向平衡的时间也会变得非常长. 对于尺度为 L 的有限系统, 相关时间不会趋向无穷. 在 $T = T_c$ 时, 相关时间随系统的尺寸而增长

$$\tau \propto L^z, \quad T = T_c \quad (6.12.2)$$

把这个结果代入误差公式, 得到, 在 $T = T_c$ 时

$$\Delta A \approx \frac{\sigma L^{z/2}}{\sqrt{M}} \quad (6.12.3)$$

由此可见, 数值模拟临界点附近的性质将会非常困难, 直接利用 Metropolis 算法几乎不可能得到可靠的结果. 1987 年, Swendsen 和王建生 [?] 针对 Ising 模型发展了处理这个问题的集团算法. Wolff [?] 在 Swendsen 和王建生方法的基础上, 提出了一个改进的算法, 这里介绍 Wolff 算法. 这个算法的数学基础是 Fortuin-Kasteleyn [?] 定理, 方法本身非常简单:

1. 随机选取一个格点
2. 从这个格点出发, 向每个近邻格点中相同自旋的点按照概率 $p = 1 - e^{-2\beta J}$ 连线, 即对每一个近邻格点, 如果其自旋与所选格点相同, 则产生一个随机数 ξ , 如 $1 - e^{-2\beta J} > \xi$, 则所选格点与此近邻相连, 否则, 放弃此近邻格点.
3. 从已经连接的每个近邻格点出发, 以同样的方式继续连接其近邻格点, 直到没有新的连接为止. 所有连接的格点生成了一个集团.
4. 翻转这个集团的自旋

这个算法中的一步与 MCS 的关系与集团的大小有关, 仍然按照平均每个自旋访问了一次作为一个 MCS, Swendsen-王建生方法和 Wolff 方法可以非常有效地减小动态临界指数 z , 从而减少计算时间. 在离开临界点较远时, Wolff 算法与常用的 Metropolis 算法的效率差别不大, 但有一个非常不一样的表现, 就是在低温下可以非常有效的在自旋正向优势和负向优势之间转换, 保持各态历经.

集团方法也已经推广到粒子系统, 这里不再进一步介绍. 有兴趣的读者可以参看相 **Lennard-Jones** 关文献. [?, ?, ?]

Equation of state calculations by fast computing machines

..., MN Rosenbluth, AH Teller, E Teller - The journal of ..., 1953 - pubs.aip.org

A general method, suitable for fast computing machines, for investigating such properties as equations of state for substances consisting of interacting individual molecules is described. ...

☆ 保存 ↻ 引用 被引用次数: 52257 相关文章 所有 36 个版本

Nonuniversal critical dynamics in Monte Carlo simulations

RH Swendsen, JS Wang - Physical review letters, 1987 - APS

A new approach to Monte Carlo simulations is presented, giving a highly efficient method of simulation for large systems near criticality. The algorithm violates dynamic universality at ...

☆ 保存 ↻ 引用 被引用次数: 3866 相关文章 所有 9 个版本

Collective Monte Carlo updating for spin systems

U Wolff - Physical Review Letters, 1989 - APS

A Monte Carlo algorithm is presented that updates large clusters of spins simultaneously in systems at and near criticality. We demonstrate its efficiency in the two-dimensional $O(n)$ σ ...

☆ 保存 ↻ 引用 被引用次数: 3337 相关文章 所有 7 个版本

Efficient, multiple-range random walk algorithm to calculate the density of states

F Wang, DP Landau - Physical review letters, 2001 - APS

We present a new Monte Carlo algorithm that produces results of high accuracy with reduced simulational effort. Independent random walks are performed (concurrently or serially) in ...

☆ 保存 ↻ 引用 被引用次数: 3618 相关文章 所有 10 个版本

Determining the density of states for classical statistical models: A random walk algorithm to produce a flat histogram

F Wang, DP Landau - Physical Review E, 2001 - APS

We describe an efficient Monte Carlo algorithm using a random walk in energy space to obtain a very accurate estimate of the density of states for classical statistical models. The ...

☆ 保存 ↻ 引用 被引用次数: 1571 相关文章 所有 9 个版本

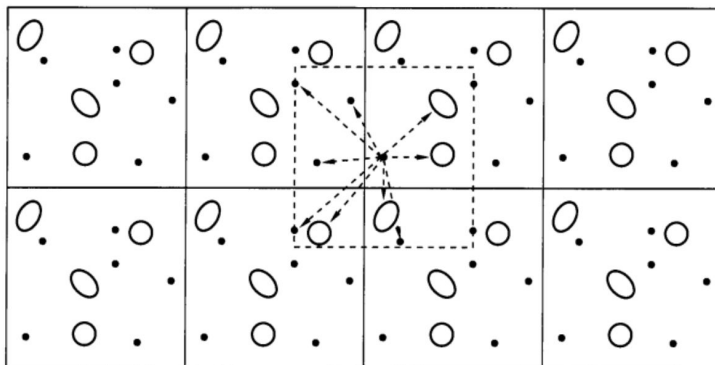
Multicanonical ensemble: A new approach to simulate first-order phase transitions

BA Berg, T Neuhaus - Physical Review Letters, 1992 - APS

... Relying on the recently proposed multicanonical algorithm, we present a numerical simulation of the first-order phase transition in the 2D 10-state Potts model on lattices up to sizes ...

☆ 保存 ↻ 引用 被引用次数: 2058 相关文章 所有 13 个版本

6.13 Lennard-Jones 模型的蒙特卡洛模拟



Lennard-Jones 模型是一个重要的液体模型, 对于理解蒙特卡洛方法也很有帮助, 在这一节介绍这一模型及其模拟. Lennard-Jones 模型假定分子是球形的, 其二体相互作用为:

$$U = \sum_{\langle i,j \rangle} u_{ij} = \sum_{\langle i,j \rangle} 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (6.13.1)$$

这里 $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, σ 和 ε 是模型的两个参量, 求和对所有的粒子对进行.

这一模型由两部分构成, 一部分是吸引相互作用, 与距离的 6 次方成反比, 来自于中性原子的涨落偶极矩的相互作用, 是一个纯量子力学效应, 在第一章做过仔细分析; 另一部分是与距离的 12 次方成反比的排斥相互作用, 这一部分主要来自于泡利不相容原理, 但并没有很好的量子力学计算, 基本上是唯像引入. 这个模型可以较好地描述惰性气体和非极性分子气体, 几种气体对应的参数如下

	<i>Ar</i>	<i>Kr</i>	<i>Xe</i>	<i>CH₄</i>	<i>N₂</i>	<i>CO₂</i>	<i>C₂H₄</i>
$\varepsilon/k_B (K)$	120	165	230	143	85	216	202
$\sigma (A)$	3.43	3.72	4.05	3.77	3.72	3.88	4.26

系统的位形由所有粒子的位置来确定. Metropolis 算法的蒙特卡洛模拟由如下几步构成

1. 把粒子的位置初始化到 FCC 格点上.
2. 随机选择第 k 个粒子作为打算移动的粒子, 并设想做了移动: $\mathbf{r}'_k = \mathbf{r}_k + \delta\mathbf{r}_k$, 这里

$$\begin{aligned} \delta x_k &= \Delta (\text{rand}() - 0.5) \\ \delta y_k &= \Delta (\text{rand}() - 0.5) \\ \delta z_k &= \Delta (\text{rand}() - 0.5) \end{aligned} \quad (6.13.2)$$

Δ 是一个事先指定的值, 计算中把它调节到接受概率 (见后面的解释) 为 0.3 左右, $\text{rand}()$ 可以是任何能够产生 0 到 1 之间的均匀随机数的好的随机数发生器.

3. 计算能量改变

$$\Delta E = U(\{\mathbf{r}'\}) - U(\{\mathbf{r}\})$$

4. 如果 $\exp\{-\beta\Delta E\}$ 大于一个 0 到 1 之间的均匀分布的随机数, 则接受这个移动, 形成新的位形; 否则把原来的位形作为新的位形.
5. 跳到第 2 步.

计算分为两个步骤, 第一个是达到平衡的过程, 只要重复上述算法足够多次即可. 在达到平衡后, 则利用上述过程生成的位形计算各个所需的物理量, 并重复运行, 积累这些物理量并最终得到其算术平均值. 定义平均每个粒子被访问了一次为一个蒙特卡洛步, 物理量的计算一般每个蒙特卡洛步做一次. 对于任一用微观位形表示的物理量 A , 其平均值

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A_i \quad (6.13.3)$$

这里, A_i 是由第 i 个蒙特卡洛步的位形计算出来的 A 的数值, M 是所用的蒙特卡洛步数. 如果每个用来计算的位形是独立的, 按照中心极限定理, 在一定的可靠程度下, $\langle A \rangle$ 的统计误差可以用下式来估计

$$\Delta A = \frac{\sigma}{\sqrt{M}} \quad (6.13.4)$$

这里 σ 为 A 的根方差, 可以由下式估计

$$\sigma \approx \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2} \quad (6.13.5)$$

对于粒子系统, 通常计算如下一些量的平均值

1, 动能 $\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2$; (因为动能是二次函数, 在经典情形下, 其平均值通过能量均分定理可以得到, 所以, 实际上不需要经过 Monte Carlo 计算)

2, 势能 $U = \sum_{\langle i,j \rangle} u(r_{ij})$, 这里 $\langle i,j \rangle$ 表示所有的粒子对, 由动能和势能的平均值就可以得到能量的平均值即内能;

3, 位力 $\sum_{\langle i,j \rangle} r_{ij} \frac{\partial u(r_{ij})}{\partial r_{ij}}$, 位力的平均值与物态方程相联系

$$\frac{p}{kT} = 1 - \frac{1}{3NkT} \left\langle \sum_{\langle i,j \rangle} r_{ij} \frac{\partial u}{\partial r_{ij}} \right\rangle \quad (6.13.6)$$

4, 还需要积累计算对分布函数的数据, 由于系统的尺寸限制, 只能计算一个范围内的对分布函数. 设能够计算的最大距离为 r_{\max} , 可以把区间 $[0, r_{\max}]$ 划分为一些小小区间, 第 i 个区间为 $[i\Delta r, (i+1)\Delta r]$, 在模拟的每一次取样时, 在数组 $n(i)$ 中加入相距在第 i 个区间的粒子对的数目, 并在计算结束后取平均. 对分布函数则由此可以得到

$$g(r_i) = \frac{V}{N(N-1)} \frac{\langle n(r) \rangle}{2\pi r_i^2 \Delta r} \quad (6.13.7)$$

其中 $r_i = (i + \frac{1}{2})\Delta r$. 因为实际计算中所用到的粒子数 N 比较小, 一般是 $10^3 - 10^5$ 的数量级, 对于一些特殊需要的计算, 目前大概可以到更多粒子数, 例如 10^7 , 但计算开销也非常巨大. 这样的数目, 与宏观系统的 10^{23} 个粒子相距甚远. 所以, 边界条件的选择也非

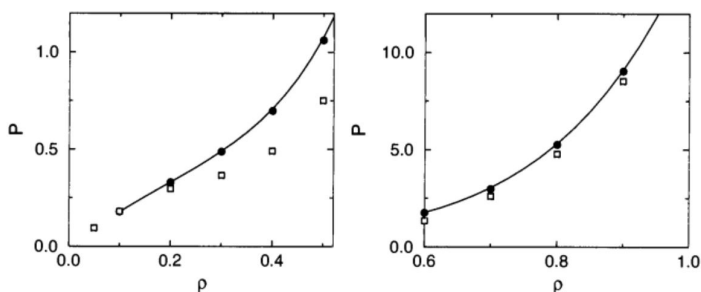
常重要. 一般, 除了特殊需要外, 都选择周期性边界条件, 即把所要模拟的系统在所有方向周期性的延伸, 当选择的粒子移动导致粒子从系统的一边离开时, 对应在对面的边界移入.

在蒙特卡洛模拟的每一步, 能量改变的计算是整个模拟过程中计算量最大的部分, 为了提高计算速度, 注意到 Lennard-Jones 势能随距离衰减较快, 所以可以通过把势能截断而减小计算量, 目前, 大家都习惯取截断距离为 $r_c = 2.5\sigma$. 即对于相距 $r > r_c$ 的粒子, 认为其相互作用为 0. 在截断处, 势能由 $u(r_c)$ 突变为 0, 其导数发散, 这可能导致位力计算的误差. 解决这个问题的简单方法是计算位力时用截断移动势能, 即对截断势能 u_c 做一移动, 使 $u_c(r_c) = 0$, 这只要取

$$u_c(r) = \begin{cases} u(r) - u(r_c), & r \leq r_c \\ 0, & r > r_c \end{cases} \quad (6.13.8)$$

这个截断和移动导致的误差, 可以通过计算尾修正得到部分补偿. 即用下面的式子计算最后的势能和物态方程.

$$\begin{aligned} \langle U \rangle &= \langle U \rangle_{\text{cutoff}} + 2\pi\rho N \int_{r_{\text{cutoff}}}^{\infty} dr r^2 u(r) g(r) + 2\pi u(r_c) \rho N \int_0^{r_{\text{cutoff}}} dr r^2 g(r) \\ \frac{p}{\rho kT} &= 1 - \frac{1}{3NkT} \left\langle \sum_{\langle i,j \rangle} r_{ij} \frac{\partial u}{\partial r_{ij}} \right\rangle_{\text{cutoff}} \\ &\quad - \frac{2\pi\rho}{3kT} \int_{r_{\text{cutoff}}}^{\infty} dr r^3 \frac{\partial u}{\partial r} g(r) \end{aligned} \quad (6.13.9)$$



6.14 蒙特卡洛方法计算自由能

在蒙特卡罗方法中, 计算自由能, 熵, 化学势这些量比计算力学量的平均值要困难很多. 这一节非常简短地讨论自由能的计算, 并介绍若干非常实用的计算技术.

最为常规的计算方法是热力学积分方法, 这种方法设计一个热力学路径, 联系已知自由能的一个状态和待求状态, 沿热力学路径通过模拟计算出自由能的导数, 然后沿路

径积分. 例如, 利用自由能和内能的关系 $\left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T}\right)_V = -\frac{E}{T^2}$, 则通过计算各个温度的内能, 从高温极限下的自由能为理想气体的自由能出发, 可以通过积分得到气态的任一温度的自由能. 但这类计算的计算量显然太大. 热力学积分的另一个问题是积分路径不能穿过相变线, 因为在发生相变时热力学函数有奇异性. 所以, 不同相的计算, 需要使用不同的初始条件. 早期的计算, 基本上是用这种方法, 也有一些重要的结果. Bennett 方法

除了热力学积分方法外, 经过研究者的长期努力, 发展了一些成功的直接方法, 这里做一些简短的介绍. 首先介绍 Bennett 方法[?]. 这个方法用来计算两个系统的自由能之差, 如果知道其中一个系统的自由能, 那么, 这个方法就能够算出另一个系统的自由能. 在很多问题中, 并不需要知道自由能的绝对数值, 往往需要计算的就是两个系统之间的自由能之差, 这一方法就能够直接满足这个要求. 设想两个系统的粒子数等约束条件均相同, 但其势能分别为 U_0 和 U_1 . 其自由能之差为

$$\beta\Delta F = \beta F_1 - \beta F_0 = -\ln \frac{Z_1}{Z_0} \quad (6.14.1)$$

这里

$$\begin{aligned} Z_1 &= \int \exp\{-\beta U_1(X)\} dX \\ Z_0 &= \int \exp\{-\beta U_0(X)\} dX \end{aligned} \quad (6.14.2)$$

分别为对应于势能 U_1 和 U_0 的位形积分. 为了简化符号, 这里的 X 代表所有粒子位置的集合, 而对 dX 的积分则是对所有粒子位置的积分. 这两个位形积分的比值可以做如下变换

$$\begin{aligned} \frac{Z_1}{Z_0} &= \frac{Z_1 \int W(X) \exp\{-\beta[U_0(X) + U_1(X)]\} dX}{Z_0 \int W(X) \exp\{-\beta[U_0(X) + U_1(X)]\} dX} \\ &= \frac{\langle W \exp\{-\beta U_1\} \rangle_0}{\langle W \exp\{-\beta U_0\} \rangle_1} \end{aligned} \quad (6.14.3)$$

这里, 尖括号的下标 0 和 1 代表对于势能 U_0 和 U_1 的正则分布的平均. W 是一个基本上任意的位形的函数. 现在, 如果选取

$$W \propto \left(\frac{1}{n_1} \exp\{-\beta U_0\} + \frac{1}{n_0} \exp\{-\beta U_1\} \right)^{-1} \quad (6.14.4)$$

其中的 n_0 和 n_1 是两个任意常数, 便有

$$\frac{Z_1}{Z_0} = \frac{n_0 \left\langle \left(1 + \frac{n_0}{n_1} \exp\{\beta(U_1 - U_0)\} \right)^{-1} \right\rangle_0}{n_1 \left\langle \left(1 + \frac{n_1}{n_0} \exp\{\beta(U_0 - U_1)\} \right)^{-1} \right\rangle_1} \quad (6.14.5)$$

如果令

$$\frac{n_0}{n_1} = e^C \quad (6.14.6)$$

就可以得到

$$\frac{Z_1}{Z_0} = e^C \frac{\langle f(\beta U_1 - \beta U_0 + C) \rangle_0}{\langle f(\beta U_0 - \beta U_1 - C) \rangle_1} \quad (6.14.7)$$

这里 $f(x) = (1 + e^x)^{-1}$ 为费米函数. 于是自由能的差就成为

$$\beta \Delta F = -\ln \frac{Z_1}{Z_0} = -\ln \frac{\langle f(\beta U_1 - \beta U_0 + C) \rangle_0}{\langle f(\beta U_0 - \beta U_1 - C) \rangle_1} - C \quad (6.14.8)$$

选取合适的常数 C , 用 Metropolis 方法计算(6.14.8)中的两个平均值, 就能够得到自由能之差.

与自由能计算相关的是态密度的计算, 在统计物理中, 态密度定义为单位能量间隔内的微观状态数, 通常记为 $\Omega(E)$. 如果已知一个系统的态密度, 那么, 配分函数可以写成

$$Q(\beta) = \int \Omega(E) e^{-\beta E} dE$$

对 Q 求对数并乘以 $-kT$ 就得到了自由能.

1987 年, Ferrenberg 和 Swendsen[?] 提出了一个直方图算法, 实际上用到了态密度. 利用这一方法, 可以通过很少几个点的模拟而得到整个温区的结果. 其基本思路非常简单: 注意到给定温度下系统按照能量的分布是

$$P(\beta, E) = \frac{\Omega(E) e^{-\beta E}}{Q(\beta)}$$

对于一个确定的温度, 由 Metropolis 算法, 可以得到这个分布的直方图. 直方图 $H(\beta, E)$ 与 $P(\beta, E)$ 成正比, 或

$$H(\beta, E) \propto \Omega(E) e^{-\beta E}$$

于是

$$\Omega(E) \propto H(\beta, E) e^{\beta E}$$

对于另一个温度 β' , 其分布可由上述 $\Omega(E)$ 得到

$$P(\beta', E) = \frac{\Omega(E) e^{-\beta' E}}{Q(\beta')} = \frac{H(\beta, E) e^{(\beta - \beta') E}}{\int dE H(\beta, E) e^{(\beta - \beta') E}}$$

这样, 在一个温度下的模拟结果, 原则上可以用来计算所有温度的平均值. 而上式的分母, 则可以用来估算配分函数从而估算自由能 (相差一个任意常数).

这一方法取得了巨大成功, 大致可以把 Monte Carlo 的计算时间减少一个量级, 同时也提供了计算自由能的思路和方法.

另一个直接针对态密度的计算的方法是由 Berg 在 1992 年提出来的多正则系综方法 [?, ?]. 这是一个迭代算法, 基于如下观察. 设系统的态密度为 $\Omega(E)$, 现在, 如果已经知道了态密度, 并利用 $\frac{1}{\Omega(E)}$ 取样做模拟计算, 那么将得到一个平的分布, 也就是说模拟结果对能量做直方图 $H(E)$, 将得到一个常数.

Berg 算法的思路是, 先假设一个态密度 $\Omega^{(0)}(E)$, 然后由此态密度的倒数取样, 得到直方图 $H^{(0)}(E)$, 然后, 把态密度变为 $\Omega^{(1)}(E) \propto \Omega^{(0)}(E)H^{(0)}(E)$, 开始一轮新的迭代, 这样, 就能得到一系列的 $\Omega^{(n)}(E)$, $n = 1, 2, \dots$, 直到直方图变平 (在给定的精度下), 最后得到的 $\Omega(E)$ 就是所求的态密度.

这一方法思路很清楚, 但实现起来非常困难. 首先, 方法本身的稳定性不好, 对于一个比较任意的初始态密度, 很难得到收敛的结果. 其次, 需要认真处理能量的上界和下界处的问题, 在这些地方, 态密度很小, 容易出问题.

2005 年由王福高和朗道提出的算法, 克服了 Berg 算法的缺点, 这一算法的基本思路与 Berg 的思路相同, 但采取了一个不满足细致平衡条件的做法 [?, ?]. 在模拟的每一步都修正态密度. 其基本步骤是: 1, 给定一个初始态密度 $\Omega(E)$, 从一个初始位形 (对应于一个确定能量) 出发; 2, 按照 $\frac{1}{\Omega(E)}$ 取样, 前进一步, 到达新的位形和对应能量; 3, 立刻把这个新的能量对应的态密度乘以一个放大因子, 继续计算. 在计算中同时统计直方图, 当直方图基本变平时, 缩小放大因子, 并把所得态密度作为新的初始态密度, 开始计算. 当放大因子缩的足够小, 且直方图在精度要求下变平时, 得到最终的态密度计算结果. 在王福高和朗道的原始论文中, 给出了对于 Ising 模型实现此算法的细节的详细解释.

这个方法的稳定性非常好, 几乎对于所有模型, 任何初始态密度都能得到收敛的结果. 这个算法的发现, 被看成是 Monte Carlo 历史上具有里程碑意义的事件. 但是, 这个算法也有比较严重的问题, 虽然能够保证收敛且计算非常稳定, 但收敛的精度似乎有一个极限, 到达此极限后, 无法通过加大计算量来提高精度. 另外, 一个显而易见的问题是, 即便以精确态密度作为初始态密度, 一旦开始计算, 也开始引进误差, 最终得到的是有一定误差的态密度.

6.15 分子动力学方法

蒙特卡罗方法是通过一个随机过程来生成一系列状态, 使其满足特定的分布, 例如正则分布. 这一节粗略介绍分子动力学 (MD) 方法. 分子动力学方法利用真实的动力学过程产生一系列状态, 所以特别适合微正则系综.

在微正则系综 (NVE 系综), 一个一般的分子动力学计算包含如下步骤:

1. 初始化;
2. 开始模拟并使得系统达到平衡;
3. 继续模拟并存储结果.

现在解释上面三个步骤.

初始化: 指明粒子数和粒子之间的相互作用, 给定模拟系统的边界, 指明总能量 E . 在实际研究中, 通常指定的是温度而不是能量, 因此, 在分子动力学计算中通过调整能量的数值以达到指定的温度.

作为初始条件, 需要给每个粒子指明初始位置和初始动量, 在很多情况下, 把粒子的位置指定到 FCC 格点上, 这是一种密堆积结构, 在给定体积下可以容纳最多的粒子. 而且, 这也是很多固体的基态结构. 如果使用立方的模拟盒子, 因每个立方元胞的粒子数是 4, 所以总的粒子数可以选为 $4M^3$, $M = 1, 2, 3, \dots$. 也就是说, 模拟系统的总粒子数的比较合适的数字应该是 $N = 4, 32, 108, 256, 500, 864, \dots$. 粒子的初始速度则以给定温度下的麦克斯韦分布来指定. 这可以通过按照高斯分布来指定速度的每一个分量来实现. 例如, 速度的 x -分量的分布为

$$P(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left\{-\frac{mv_x^2}{2kT}\right\} \quad (6.15.1)$$

在生成所有粒子的初始速度后, 因为粒子数有限, 系统的总动量一般不为零, 这只要对每个粒子的速度做简单平移就能够使得总的动量为 0.

开始模拟并使得系统达到平衡: 由上述方式确定的系统显然不是处于平衡态, 需要从上述初始条件出发, 通过积分动力学方程, 逐步使系统达到平衡态. 对于运动方程的积分有多种方法, 这里仅仅介绍一种常用而且比较简单的方法, 主要说明方法的内容, 同时也提供一种可以实际操作的方法. 其他方法可以参看相关专著和文献 [?, ?].

在分子动力学模拟计算的历史上, 标准的 Verlet 算法可能是第一个计算运动方程积分的成功算法, 这个算法目前仍然在广泛使用, 还有一些比较新的, 更好的算法, 也是由此算法改造而来. 这个算法是, 对于每个粒子

$$\mathbf{r}(t+h) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t-h) + h^2 \frac{\mathbf{F}(\mathbf{r}(t))}{m} \quad (6.15.2)$$

这里 $\mathbf{r}(t)$ 是粒子在时间 $t = nh$ 的位置矢量, $\mathbf{F}(\mathbf{r}(t))$ 是 t 时刻作用在所考虑的粒子上的合力. 为了能够开始计算, 除了给定的初始位置 $\mathbf{r}(0)$ 外, 还需要 $\mathbf{r}(h)$, 这可以由初始速度求出为

$$\mathbf{r}(h) = \mathbf{r}(0) + h\mathbf{v}(0) + h^2 \frac{\mathbf{F}(\mathbf{r}(0))}{2m} \quad (6.15.3)$$

在计算过程中, 每个时间的速度由下式计算

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t+h) - \mathbf{r}(t-h)}{2h} \quad (6.15.4)$$

这种方法的简单变形有

$$\begin{aligned} \mathbf{v}(t+h/2) &= \mathbf{v}(t-h/2) + h \frac{\mathbf{F}(\mathbf{r}(t))}{m} \\ \mathbf{r}(t+h) &= \mathbf{r}(t) + h\mathbf{v}(t+h/2) \end{aligned} \quad (6.15.5)$$

以及

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t+h) &= \mathbf{r}(t) + h\mathbf{v}(t) + h^2 \frac{\mathbf{F}(\mathbf{r}(t))}{2m} \\ \mathbf{v}(t+h) &= \mathbf{v}(t) + h \frac{\mathbf{F}(\mathbf{r}(t+h)) + \mathbf{F}(\mathbf{r}(t))}{2m} \end{aligned} \quad (6.15.6)$$

这些变形在数学上与原算法等价, 但对于有限位数的数值计算, 比原算法的稳定性更好一些.

通常, 使用周期性边界条件 (PBC), 其实现方式一般有两种, 一是最小镜像方法, 即在每个方向上, 只计算距离不大于 $L/2$ 的粒子的作用力. 另一个是截断方法, 是把相互作用势能在 r_{\max} 处截断, 大于这个距离的势能取为 0. 在截断方式下, r_{\max} 处的不连续性可能导致较大的误差, 这通常用势能的平移来解决, 即

$$V_{\text{sh}}(r) = V(r) - V(r_{\max}) \quad (6.15.7)$$

对于像静电相互作用那样的长程相互作用, 则需要考虑所有距离的贡献, 这需要采用一些特殊的方法来处理, 比较经典的方法是 Ewald 求和方法, 将在附录中给出.

系统的温度由能量均分定律给出, 即每个自由度的动能的平均值为 $kT/2$, 即

$$\frac{3}{2}kT = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \left\langle \frac{1}{2}mv_i^2 \right\rangle \quad (6.15.8)$$

这里 $N-1$ 是由于总的动量守恒, 从而独立的速度的数目是 $3(N-1)$. 如果实际上指定的是温度, 那么, 为了达到所给定的温度, 需要对系统的速度进行重新标度,

$$\mathbf{v}_i(t) \rightarrow \lambda \mathbf{v}_i(t) \quad (6.15.9)$$

标度因子 λ 可以如下选择

$$\lambda = \sqrt{\frac{(N-1)3kT}{\sum_{i=1}^N mv_i^2}} \quad (6.15.10)$$

在开始的若干步中, 可以每隔几个时间步做一次重新标度, 总共做几次 (10 - 20 次) 即可.

继续计算并存储结果: 在系统达到平衡后, 继续计算, 同时计算感兴趣的物理量的平均值, 除了前面蒙特卡洛一节列出的之外, 还要计算温度的平均值. 因为前面已经做过重新标度, 计算得到的温度平均值应该非常接近事先指定的温度. 物理量 A 的平均值由如下时间平均得到

$$\bar{A} = \frac{1}{n} \sum_{\nu=1}^n A_{\nu} \quad (6.15.11)$$

这里 A_{ν} 是 A 在第 ν 个时间步的值, 这里的时间步从达到平衡后重新从 1 开始.

6.16 郎之万动力学模拟

在有些问题中,常常涉及两个相差很大的时间尺度的问题.例如悬浮液系统,纳米到微米尺度的粒子悬浮于液体中,在液体的分子作用下,这些悬浮颗粒做随机运动.与颗粒运动相关的时间尺度远远大于液体中分子运动的时间尺度.如果把液体分子和悬浮颗粒放在同等的尺度做模拟计算,那么,在相当长的时间内,完全无法观察到颗粒的运动.如果我们主要关心颗粒的运动,则可以把液体大体上看成是连续的介质,其分子的热运动用一个随机力来代表.在这样的近似下的模拟为郎之万动力学模拟.以下,称悬浮粒子为布朗粒子.

布朗粒子的运动由郎之万方程描述

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\gamma\mathbf{v}(t) + \mathbf{F}(t) + \mathbf{R}(t), \quad (6.16.1)$$

这里, $\gamma\mathbf{v}(t)$ 代表布朗粒子在液体中受到的阻力,这里,这个阻力用低雷诺数近似下的公式表示,即阻力与速度成比例,沿速度的反方向. $\mathbf{F}(t)$ 是布朗粒子所受的确定力,来自外界或其他布朗粒子, $\mathbf{R}(t)$ 是随机力,来自液体中分子的热涨落.在写出上面方程时,忽略了流体力学相互作用,当布朗粒子的密度比较大时,流体力学相互作用非常重要.所谓流体力学相互作用,是指布朗粒子在运动时,会在液体中激发一个速度场,这个速度场可以影响其他布朗粒子的运动.考虑流体力学相互作用的计算比较复杂和专门,这里略去,有兴趣的同学可以参看相关专门著作 [?, ?]. 随机力来自液体分子对于布朗粒子的碰撞,因分子运动的时间尺度远远小于布朗粒子运动的时间尺度,所以,假定随机力满足如下的时间相关函数

$$\langle R_i(t) R_j(0) \rangle = q\delta(t).$$

这里 $q = 2k_B T\gamma$, 这一关系最早由爱因斯坦得到,称为爱因斯坦关系.这一关系将在涨落一章讨论.

为了模拟这个动力学,关键的问题是处理随机力.通常,用 Verlet 方法来积分方程(6.16.1)

$$\begin{aligned} \mathbf{v}(t+h/2) &= \mathbf{v}(t-h/2) + h\mathbf{F}(\mathbf{r}(t)) + \Delta\mathbf{v} \\ \mathbf{r}(t+h) &= \mathbf{r}(t) + h\mathbf{v}(t+h/2). \end{aligned}$$

这里, $\Delta\mathbf{v}$ 是随机力的贡献,这部分贡献用下面的方法计算.如果求解不受确定力的布朗粒子的运动方程,可得到

$$U = v(t) - v(0) \exp\left(-\frac{\gamma t}{m}\right) = \frac{1}{m} \int_0^t \exp\left(-\frac{(t-\tau)\gamma}{m}\right) R(\tau) d\tau.$$

这里,粒子之间,粒子运动的各个分量之间没有耦合,只需要考虑一个粒子的一个分量.当 $t \gg m/\gamma$ 时,第一项是 0. m/γ 的典型数值是 10^{-11} s (例如,考虑直径为 1μ 的布朗粒子

悬浮于水中, $m \sim 4\pi/3 (d/2)^3 \rho \sim 0.5 \times 10^{-18}$, $\gamma = 6\pi\eta (d/2) \sim 6\pi \times 0.01 \times 0.5 \times 10^{-6} \sim 10^{-7}$, $m/\gamma \sim 10^{-11}$ s), 如果模拟布朗粒子的时间步长远大于此时间, 则满足上述要求. 在此条件下, 速度的平均为 0. 速度平方的平均为

$$\langle U(t)^2 \rangle = \frac{q}{2\gamma m} \left(1 - \exp\left(-\frac{2\gamma t}{m}\right) \right),$$

对于大的 t 趋向于

$$\langle U(\infty)^2 \rangle = \langle v(\infty)^2 \rangle = \frac{q}{2\gamma m} \equiv \frac{k_B T}{m}.$$

上面的第二个等式来自温度的定义. 由此得到爱因斯坦关系

$$q = 2k_B T \gamma.$$

在大 t 极限下, 布朗粒子与液体处于热平衡, 速度 v 满足麦克斯韦分布,

$$P(v) \propto \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right).$$

所以, 在时间步长远大于 m/γ 时, Δv 即为上述满足麦克斯韦分布的随机变量, 只需以上述分布取样即可. 如果时间步长不是足够长, 则 v 满足的分布成为

$$P(v) \propto \exp\left(-\frac{m|v - v(0) \exp(-\frac{\gamma t}{m})|^2}{2k_B T (1 - \exp(-\frac{2\gamma \Delta t}{m}))}\right).$$

这里 $v(0)$ 为上一步的无规速度. 实际计算时, 时间间隔一般都会取得足够长, $v(0)$ 一般不会出现.

另一种算法是在 $\mathbf{r}(t+h)$ 上加 $\Delta \mathbf{r}$.

$$\begin{aligned} \mathbf{v}(t+h/2) &= \mathbf{v}(t-h/2) + h\mathbf{F}(\mathbf{r}(t)) \\ \mathbf{r}(t+h) &= \mathbf{r}(t) + h\mathbf{v}(t+h/2) + \Delta \mathbf{r}. \end{aligned}$$

对于随机速度再积分一次,

$$\mathbf{r} - \mathbf{r}_0 = \int_0^t \mathbf{v}(t') dt'$$

代入速度的表示式, 得到

$$\mathbf{r} - \mathbf{r}_0 = \int_0^t dt' \left[\mathbf{v}(0) e^{-\frac{\gamma}{m} t'} + e^{-\frac{\gamma}{m} t'} \int_0^{t'} dt'' e^{\frac{\gamma}{m} t''} \mathbf{R}(t'') \right]$$

即

$$\mathbf{r} - \mathbf{r}_0 - \frac{m}{\gamma} \mathbf{v}(0) \left(1 - e^{-\frac{\gamma}{m} t} \right) = \int_0^t dt' e^{-\frac{\gamma}{m} t'} \int_0^{t'} dt'' e^{\frac{\gamma}{m} t''} \mathbf{R}(t'')$$

分部积分一次, 上式简化为

$$\mathbf{r} - \mathbf{r}_0 - \frac{m}{\gamma} \mathbf{v}(0) (1 - e^{-\zeta t}) = \int_0^t \frac{m}{\gamma} [1 - e^{-\frac{\gamma}{m}(t-t')}] \mathbf{R}(t') dt'$$

对上式做系综平均,

$$\langle \mathbf{r} - \mathbf{r}_0 \rangle = m\mathbf{v}(0) \frac{(1 - e^{-\frac{\gamma}{m}t})}{\gamma}$$

平方再平均

$$\langle |\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|^2 \rangle = \frac{m^2 v(0)^2}{\gamma^2} (1 - e^{-\frac{\gamma}{m}t})^2 + \frac{3mkT}{\gamma^2} (2\frac{\gamma}{m}t - 3 + 4e^{-\frac{\gamma}{m}t} - e^{-2\frac{\gamma}{m}t})$$

可以证明 $\mathbf{r} - \mathbf{r}_0 - \frac{m}{\gamma} \mathbf{v}(0) (1 - e^{-\frac{\gamma}{m}t})$ 满足高斯分布

$$P(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}_0, \mathbf{v}(0)) = \left[\frac{\gamma^2}{2\pi mkT (2\frac{\gamma}{m}t - 3 + 4e^{-\frac{\gamma}{m}t} - e^{-2\frac{\gamma}{m}t})} \right]^{3/2} \exp \left[-\frac{\gamma^2 \left| \mathbf{r} - \mathbf{r}_0 - \frac{m}{\gamma} \mathbf{v}(0) (1 - e^{-\frac{\gamma}{m}t}) \right|^2}{2mkT (2\frac{\gamma}{m}t - 3 + 4e^{-\frac{\gamma}{m}t} - e^{-2\frac{\gamma}{m}t})} \right]$$

若时间足够长, 则

$$\langle |\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|^2 \rangle = \frac{6kT}{\gamma} t = 6Dt$$

D 为扩散系数.

$$P(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}_0) = \left[\frac{1}{4\pi Dt} \right]^{3/2} \exp \left[-\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|^2}{4Dt} \right]$$

这样, 就可以利用上式取样得到 $\Delta \mathbf{r}$ 了. 大部分实际计算都是在这样的大 Δt 极限下进行.

6.17 长程力与 Ewald 求和

在前面讨论的对于 Leonard-Jones 模型的模拟中, 对相互作用进行了截断. 这是由于相互作用随距离迅速趋向于 0. 这是对于短程相互作用的典型的处理方法. 另一方面, 有一些相互作用趋向于 0 很慢, 最典型的是库伦相互作用, 对于这样的系统, 在计算能量时, 需要计算粒子与模拟盒子内粒子以及其周期性扩展的盒子内的粒子的相互作用, 计算这种相互作用的方法需要针对每一种相互作用的形式来建立, 这里给出库伦相互作用的计算方法.

库伦相互作用是长程相互作用, 其相互作用势能随距离以一次方的方式衰减, 考虑到粒子的数目 (指定距离下的粒子数目) 与距离的平方成正比, 所以, 相互作用能是发散的. 实际上, 带电系统均需要满足电中性条件, 通过不同电荷之间相互作用的抵消, 才能够得到有限的结果. 由于相互作用衰减太慢, 如果利用前面所介绍的截断方式处理, 将带来太大的误差, 因此, 必须要对所有的周期性的像求和. 在周期性边界条件下, 用 \mathbf{R} 表

示周期性重复的模拟盒子的位置（选盒子上的某个点为代表点）， $\mathbf{R} = \mathbf{0}$ 为模拟盒子，其他 \mathbf{R} 为其周期性重复的像. 库仑相互作用能量由下式给出

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} \sum_i \sum_j' \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j - \mathbf{R}|} \quad (6.17.1)$$

求和号上的“'”表示当 $\mathbf{R} = \mathbf{0}$ 时, 不包括 $i = j$ 的项, 求和受到电中性条件的限制

$$\sum_i q_i = 0 \quad (6.17.2)$$

$\mathbf{R} \neq \mathbf{0}$ 时包含 $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_j$ 的项, 是周期性边界条件下系统的所有周期性扩展的像系统对于模拟系统的作用, 像系统的第 \mathbf{r}_i 的位置的粒子与实际系统的同一位置的粒子有相互作用. 这个求和可以利用 Ewald 求和计算.

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} \sum_i \sum_j' \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{R}|} \operatorname{erfc}(\eta|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{R}|) + \sum_{\mathbf{G} \neq \mathbf{0}} \frac{2\pi}{V G^2} e^{-\frac{G^2}{4\eta^2}} \left| \sum_i q_i e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_i} \right|^2 - \frac{\eta}{\sqrt{\pi}} \sum_i q_i^2 \quad (6.17.3)$$

这里 \mathbf{G} 是以模拟盒子为元胞的周期性格点 \mathbf{R} 的倒格矢, 例如, 对于 $L \times L \times L$ 的盒子,

$$\mathbf{R} = L(m_1, m_2, m_3), \quad \mathbf{G} = \frac{2\pi}{L}(n_1, n_2, n_3)$$

这里 m_i, n_i 取整数. $\operatorname{erfc}(x)$ 是余误差函数, η 是一个收敛参数, 其设置使得上式中对于 \mathbf{G} 和 \mathbf{R} 的求和均能较快收敛. 因 U 的计算结果与 η 无关, 通过改变 η 并观察计算结果是否变化, 也可以用来检验程序是否有错.

下面给出这个公式的推导. 由下述恒等式:

$$\frac{1}{x} \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-x^2 t^2} dt \quad (6.17.4)$$

记 $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, 将右边的积分分为两部分,

$$\begin{aligned} \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{R}|} &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\eta e^{-|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{R}|^2 t^2} dt + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_\eta^\infty e^{-|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{R}|^2 t^2} dt \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\eta e^{-|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{R}|^2 t^2} dt + \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{R}|} \operatorname{erfc}(\eta|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{R}|) \end{aligned} \quad (6.17.5)$$

在最后一步利用了余误差函数的定义

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt$$

方程(6.17.5)两边对 \mathbf{R} 求和, 右边的第二项由于余误差函数的性质而快速收敛, 现在考虑第一项

$$I(\mathbf{r}_{ij}) = \sum_{\mathbf{R}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\eta e^{-|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{R}|^2 t^2} dt$$

显然 $I(\mathbf{r}_{ij})$ 是格矢的周期函数, $I(\mathbf{r}_{ij}) = I(\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{R})$, 因此可以展开为格点付里叶级数

$$I(\mathbf{r}_{ij}) = \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{G}} I(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_{ij}} \quad (6.17.6)$$

这里 \mathbf{G} 是倒格矢, \mathcal{V} 是系统做周期性扩展后的总体积.

$$\begin{aligned} I(\mathbf{G}) &= \int d\mathbf{r} I(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \\ &= \sum_{\mathbf{R}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\eta dt \int d\mathbf{r} e^{-|\mathbf{r} + \mathbf{R}|^2 t^2} e^{-i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})} \\ &= \mathcal{N} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\eta dt e^{-\frac{G^2}{4t^2}} \frac{\pi^{3/2}}{t^3} \\ &= \mathcal{V} \frac{4\pi}{VG^2} e^{-\frac{G^2}{4\eta^2}} \end{aligned} \quad (6.17.7)$$

这里的 \mathcal{N} 是对应的周期性扩展的数目 (实际上 \mathcal{V} 和 \mathcal{N} 都是无穷大, 但 $\mathcal{V}/\mathcal{N} = V$, V 是模拟盒子的体积. 这里先保留 \mathcal{V} 和 \mathcal{N} , 并在此后趋于无限大). 在 (6.17.7) 的第二行插入了因子 $e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}} = e^{-i2\pi} = 1$, 在第三行利用了被求和量与 \mathbf{R} 无关从而给出 \mathcal{N} , 与 \mathcal{V} 一起给出因子 $1/V$. 把方程 (6.17.7) 代入 (6.17.6)

$$I(\mathbf{r}_{ij}) = \sum_{\mathbf{G}} \frac{4\pi}{VG^2} e^{-\frac{G^2}{4\eta^2}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_{ij}} \quad (6.17.8)$$

这一表达式因有一指数因子, 从而快速收敛. 这样就有

$$\sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{R}|} = \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{R}|} \operatorname{erfc}(\eta|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{R}|) + \sum_{\mathbf{G}} \frac{4\pi}{VG^2} e^{-\frac{G^2}{4\eta^2}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_{ij}} \quad (6.17.9)$$

这一求和本身是发散的, 应该把其发散部分分离出来. 如果 $\mathbf{r}_{ij} \neq 0$, 实空间的求和是收敛的, 唯一的发散部分来源于倒空间求和中的 $\mathbf{G} = 0$ 项. 因此上述方程应写为

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{R}|} &= \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{R}|} \operatorname{erfc}(\eta|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{R}|) \\ &+ \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{4\pi}{VG^2} e^{-\frac{G^2}{4\eta^2}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_{ij}} + \lim_{g \rightarrow 0} \frac{4\pi}{Vg^2} - \frac{\pi}{V\eta^2} \end{aligned} \quad (6.17.10)$$

当 $\mathbf{r}_{ij} = 0$, 应当计算

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \frac{1}{R} &= \lim_{r \rightarrow 0} \left(\sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} - \frac{1}{r} \right) \\ &= \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \frac{1}{R} \operatorname{erfc}(\eta R) + \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{4\pi}{VG^2} e^{-\frac{G^2}{4\eta^2}} \\ &+ \lim_{g \rightarrow 0} \frac{4\pi}{Vg^2} - \frac{\pi}{V\eta^2} + \lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r} (\operatorname{erfc}(r\eta) - 1) \end{aligned} \quad (6.17.11)$$

利用关系式

$$\operatorname{erfc}(x) \approx 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}x + \frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{x^3}{3} + \dots$$

有

$$\sum_{\mathbf{R} \neq 0} \frac{1}{R} = \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \frac{1}{R} \operatorname{erfc}(\eta R) + \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{4\pi}{VG^2} e^{-\frac{G^2}{4\eta^2}} + \lim_{g \rightarrow 0} \frac{4\pi}{Vg^2} - \frac{\pi}{V\eta^2} - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\eta \quad (6.17.12)$$

有了上述准备, 我们来求(6.17.1). 由方程(6.17.10)和(6.17.12)可以得到

$$\begin{aligned} \sum_i \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \sum_j \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{R}|} &= \sum_i \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \sum_{j \neq i} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{R}|} + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \sum_i \frac{q_i^2}{R} \\ &= \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{R}|} \operatorname{erfc}(\eta|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{R}|) \\ &\quad + \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \sum_i \sum_j q_i q_j \frac{4\pi}{VG^2} e^{-\frac{G^2}{4\eta^2}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_{ij}} \\ &\quad + \left(\lim_{g \rightarrow 0} \frac{4\pi}{Vg^2} - \frac{\pi}{V\eta^2} \right) \left(\sum_i \sum_j q_i q_j \right) \\ &\quad - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\eta \sum_i q_i^2 \\ &\quad + \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} (\operatorname{erfc}(\eta|\mathbf{r}_{ij}|) - 1) \end{aligned}$$

注意到, 由电中性条件

$$\sum_i \sum_j q_i q_j = \left(\sum_i q_i \right)^2 = 0$$

以及

$$\sum_i \sum_j q_i q_j e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_{ij}} = \sum_i q_i e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_i} \sum_j q_j e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j} = \left| \sum_i q_i e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_i} \right|^2$$

得到

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} \sum_i \sum_j' \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{R}|} \operatorname{erfc}(\eta|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{R}|) \\ &\quad + \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{2\pi}{VG^2} e^{-\frac{G^2}{4\eta^2}} \left| \sum_i q_i e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_i} \right|^2 - \frac{\eta}{\sqrt{\pi}} \sum_i q_i^2 \end{aligned}$$

大的边界条件, 这里对应于金属. 一般情况, 需要加上一项

$$U_{\text{pol}} = \frac{2\pi}{(2\epsilon' + 1)V} \left| \sum_{i=1}^N r_i q_i \right|^2$$

6.18 硬球系统的分子动力学

硬球系统的分子动力学模拟是人类历史上第一个用模拟方法研究统计物理的工作 [?, ?]. 由于硬球相互作用特别简单, 其模拟计算也特别简单, 初始化等均与前述相同, 不同的是运动方程的积分和物理量的计算. 每个硬球粒子在与其它粒子碰撞前, 做匀速直线运动, 碰撞后改变速度的大小和方向, 于是, 动力学方程的积分简化为:

- 1, 确定下一次碰撞;
- 2, 把所有粒子移动到对应于下一次碰撞的位置;
- 3, 由碰撞动力学确定碰撞的一对粒子碰撞后的速度;

考虑二个粒子 i 和 j , 直径为 σ , 在时间 t 位于 \mathbf{r}_i 和 \mathbf{r}_j , 其速度分别为 \mathbf{v}_i 和 \mathbf{v}_j . 如果这两个粒子在 $t + t_{ij}$ 发生碰撞, 则下面的方程必须满足

$$|\mathbf{r}_{ij}(t + t_{ij})| = |\mathbf{r}_{ij}(t) + \mathbf{v}_{ij}t_{ij}| = \sigma \quad (6.18.1)$$

这里 $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$. 如果定义 $b_{ij} = \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}$, 则方程成为

$$v_{ij}^2 t_{ij}^2 + 2b_{ij}t_{ij} + r_{ij}^2 - \sigma^2 = 0. \quad (6.18.2)$$

如果 $b_{ij} > 0$ 或 $b_{ij}^2 - v_{ij}^2(r_{ij}^2 - \sigma^2) < 0$, 这个方程没有正实数解. 在其他情况下, 有

$$t_{ij} = \frac{-b_{ij} - (b_{ij}^2 - v_{ij}^2(r_{ij}^2 - \sigma^2))^{1/2}}{v_{ij}^2} \quad (6.18.3)$$

这就是 i 和 j 粒子将要碰撞的时间. 对于每一对, 能够得到一个碰撞时间 t_{ij} , 或者可以知道其不会碰撞, 下一个实际的碰撞时间则为 $t + \min(t_{ij})$.

如果采用光滑硬球的弹性碰撞, 则碰撞中动能和动量守恒, 对于质量和直径相同的两个球 i 和 j 的碰撞, 可以得到

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_i^{\text{new}} &= \mathbf{v}_i^{\text{old}} + \delta\mathbf{v}_i \\ \mathbf{v}_j^{\text{new}} &= \mathbf{v}_j^{\text{old}} - \delta\mathbf{v}_i \end{aligned} \quad (6.18.4)$$

这里 $\delta\mathbf{v}_i$ 为

$$\delta\mathbf{v}_i = -\frac{b_{ij}}{\sigma^2} \mathbf{r}_{ij} \quad (6.18.5)$$

b_{ij} 在碰撞的时刻计算.

硬球系统物理量的计算, 基本上与前述粒子系统相同. 只有在涉及势能相关的计算时, 因硬球势是奇异的, 这会导致计算困难, 需要特别处理. 这里重点讨论压强计算中位力的计算方法. 由位力公式

$$P = \rho k_B T + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_i \sum_{j>i} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij} \right\rangle.$$

对于硬球系统 \mathbf{f}_{ij} 可以写为

$$\mathbf{f}_{ij} = -\frac{\partial u(\mathbf{r}_{ij})}{\partial \mathbf{r}_{ij}} = k_B T \delta(r_{ij} - \sigma) \hat{\mathbf{r}}_{ij}$$

这个结果需要借助对分布函数来得到, 由(5.3.2), 压强可以写为

$$p = nkT - \frac{2\pi n^2}{3} \int_0^\infty dr r^3 u'(r) g(r)$$

对于硬球系统, $g(r)$ 在 $r = \sigma$ 处不连续, 引进函数 $y(r) = e^{\beta u(r)} g(r)$, 则压强公式第二项的积分可以改写为

$$\int_0^\infty dr r^3 u'(r) g(r) = \int_0^\infty dr r^3 u'(r) e^{-\beta u(r)} y(r) = -\frac{1}{\beta} \int_0^\infty dr r^3 \frac{de^{-\beta u(r)}}{dr} e^{\beta u(r)} g(r)$$

在硬球情况下, $e^{\beta u(r)} = \theta(r - \sigma)$, $\frac{de^{-\beta u(r)}}{dr} = \delta(r - \sigma)$ 再注意到在碰撞瞬间, 两个硬球之间的间距比 σ 大无穷小, 所以对应的 $e^{\beta u(r)} = 1$, 这样就得到

$$\int_0^\infty dr r^3 u'(r) g(r) = -\frac{1}{\beta} \int_0^\infty dr r^3 \delta(r - \sigma) g(r)$$

即

$$-u'(r) = kT \delta(r - \sigma)$$

这就是所要的结果. 利用这个力的公式, 可以把位力改写为

$$\sum_i \sum_{j>i} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij} = kT \sum_i \sum_{j>i} r_{ij} \cdot \delta(r_{ij} - \sigma)$$

在实际计算时, 上式近似为

$$\sum_i \sum_{j>i} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij} \approx kT \sum_i \sum_{j>i} r_{ij} \left[\frac{\theta(r_{ij} - \sigma) - \theta(r_{ij} - (\sigma + \Delta r))}{\Delta r} \right].$$

$\theta(r_{ij} - \sigma) - \theta(r_{ij} - (\sigma + \Delta r))$ 在 $\sigma < r_{ij} \leq r_{ij} + \Delta r$ 时取 1, 其他情形为 0.

6.19 习题

1. 若投掷硬币正反面的概率均为 $\frac{1}{2}$, 用一个随机变量 ξ 表示硬币的正反面, 正面时 $\xi = 0$, 反面时 $\xi = 1$, 求出 ξ 的数学期望 $E(\xi)$ 和方差 $D(\xi)$.
2. * 数值模拟上面的问题, 对于 $N = 100$, $N = 10^4$, $N = 10^6$, 用算术平均求出若干个 $E(\xi)$ 和 $D(\xi)$ 的近似值, 并与精确值比较.
3. * 对上题的 $N = 10^4$ 情形, 做 $M = 10^4$ 次计算, 求出每次的 E 的近似值, 做出 E 的计算结果的直方图分布, 统计计算结果出现在一个标准差 ($X_\alpha = 1$) 和两个标准差内的个数, 由此验证中心极限定理.

4. 设 ξ_i 是区间 $[0, 1]$ 的均匀分布的随机数, 取这个序列中的每 12 个 ξ 构造一个 x ,

$$x_j = \sum_{i=1}^{12} \xi_i - 6$$

由中心极限定理, 证明序列 x_j 满足高斯分布.

5. 利用上题的方法生成高斯分布的随机数序列, 做出所得结果的直方图, 并与理论结果比较. 高斯分布是

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}x^2}$$

6. 对于指数分布

$$f(x) = \begin{cases} e^{-x} & (x > 0) \\ 0 & (x < 0) \end{cases}$$

分别用变换方法和重要性抽样方法抽样, 并对抽样结果做直方图验证所得结果.

7. * 对于如下分布

$$f(x) = 0.131796023 e^{x^2 - \frac{1}{4}x^4}$$

利用重要性抽样法实现依照上述分布的抽样, 并对抽样结果做直方图验证所得结果.

8. * 如何实现离散随机变量的重要性抽样? 对于泊松分布

$$P(n) = \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda}$$

取 $\lambda = 8$, 做出这个分布的取样并验证所得结果.

9. 利用你所使用的系统自带的随机数发生器, 模拟二维正方格子上的无规行走和不回头的无规行走, 计算 $\langle R^2 \rangle$ 与行走步数 N 之间的关系, 由此检验随机数发生器.

10. 若随机变量 x_l 的概率为 $p(x_l)$, 构造一个随机过程, 其转移概率 $w(x_r \rightarrow x_s) = w^g(x_r \rightarrow x_s)w^a(x_r \rightarrow x_s)$, 其中 $w^g(x_r \rightarrow x_s)$ 和 $w^a(x_r \rightarrow x_s)$ 分别为选择概率和接受概率. 试证明,

$$w^a(x_r \rightarrow x_s) = \min\left(1, \frac{p(x_s)w^g(x_s \rightarrow x_r)}{p(x_r)w^g(x_r \rightarrow x_s)}\right)$$

满足细致平衡条件

$$p(x_r)w(x_r \rightarrow x_s) = p(x_s)w(x_s \rightarrow x_r)$$

若选择概率取为常数, 则接受概率成为

$$w^a(x_r \rightarrow x_s) = \min\left(1, \frac{p(x_s)}{p(x_r)}\right)$$

11. * 模拟二维正方形格子上的自回避无规行走, 试生成 10^6 个自回避无规行走的链并统计各种长度的链所占的比例.
12. 对于如图所示的公寓房, 房内的学生在房间内做无规运动, 即在确定的时间间隔内, 转移一次房间, 如果他处于四个房间的概率分别为 $p_1 = p_2 = \frac{1}{4}$, $p_3 = \frac{3}{8}$, $p_4 = \frac{1}{8}$. (1) 求出能够达到这个分布的一种转移矩阵; (2) 由所得转移矩阵, 利用重要性抽样方法, 从一个任选的学生所在的初始房间出发, 生成其所在房间的序列并检查该序列满足所给的概率分布.

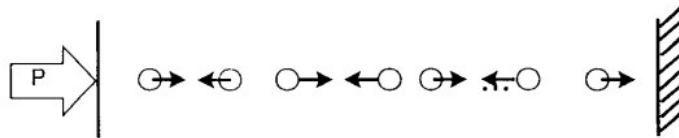
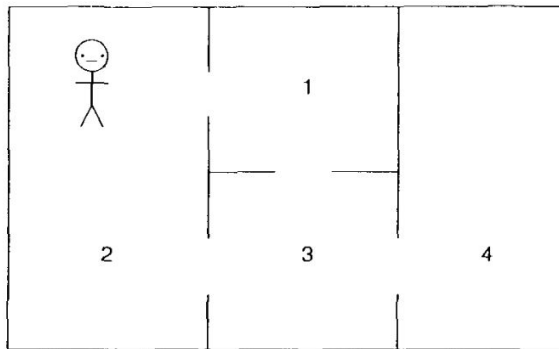


图 6.19.1: 恒压下一维理想气体.

13. 恒压下一维理想气体.

对含有 N 个质量为 m 的粒子的一维系统 (图 9.4) 进行模拟. 其一端有一质量为 M 的活塞, 它被以恒力 P 推向气体. 另一端是固定的墙壁. 当和墙壁碰撞时, 粒子速度的方向发生变化, 但是大小保持不变. 和活塞碰撞时, 粒子和活塞系统的能量和动量保持守恒. 活塞和墙壁之间的瞬时距离为 $L(t)$. 该气体为理想气体, 即粒子间的相互作用可忽略.

(a) 验证焓 ($PL + \text{动能}$) 守恒.

(b) 解释即使系统从非平衡态速度分布 (例如所有粒子都以恒定速率向相同方向运动, 但是位置是随机的) 出发, 一段时间后, 气体总是趋向 Maxwell-Boltzmann

(麦克斯韦-玻尔兹曼) 速度分布

$$P(v) \sim \exp\left(-\frac{1}{2}\beta mv^2\right) \quad (9.52)$$

其中 β^{-1} 为 $\frac{1}{2} \times$ 每个粒子动能的平均值.

(c) 从不同的初始能量和固定 P 出发, 当系统与外界达到热平衡时, “测量” 温度和 L 在一次有效运行中的平均值. 验证系统近似满足理想气体方程.

(d) 有人或许会试图通过令与固定墙壁碰撞的粒子有一速度分布 (9.52) (该分布可用中心极限定理产生, 即可以通过让一个粒子在速度空间做“随机行走”来实现) 来做恒温恒压模拟. 验证这时温度比 (9.52) 预测的要低. 为什么?

14. Markov 过程的另一个例子

初始时, 在箱子 A 中有两个白色弹子, 在箱子 B 中有一个黑色弹子. 从每一个箱子里随机选一个弹子, 并将它们交换. 态 $\alpha = [\bullet][\circ]$ 和 $\beta = [\circ][\bullet]$ 的稳态概率分别是多少?

15. Ising 链

考虑含有 N 个自旋并具有自由边界条件 (3.1) 的一维 Ising 链. (a) 用 Metropolis 算法对该自旋系统做 Monte Carlo 模拟 (根据你们的计算资源来选择自旋数). 用涨落公式 (9.30) 和能量的数值微分来计算温度 $T = 2J/k_B$ 时的平均能量和热容. 与 3.1 节的精确解比较.

(b) 用涨落公式和 9.2.3 节的直方图法, 从温度 J/k_B 时的单次运行中求比热, 并将其画出来. 与比热的精确解比较.

16. 用模拟退火解旅行 (巡回) 推销员问题.

写出并调试求解旅行 (巡回) 推销员问题的计算机程序. 许多城市之间的距离可在大部分公路地图册里找到. 如果觉得手动输入大矩阵太麻烦, 可先把城市随机排成一列, 然后让计算机来产生距离表格. 我们的经验是, 只有当城市数达到 30 个或者更多时, 模拟退火才会体现出优势, 否则只需做多次零温淬火并从中选择最优解.

17. 如下二题选做一题.

- (选做一) 构造无外场二维正方格子上 Ising 模型的 Monte Carlo 程序, 分别对于几个不同的格子大小 (例如 $N = L \times L$, $L = 8, 12, 16, 20$) 计算平均能量, 比热, 磁化和磁化率随温度的变化曲线, 计算 Binder 累积量并确定临界温度 T_c , 讨论所得计算结果. 如有可能, 请与对应格点数的精确结果比较, 以考验所用随机数发生器.

- (选做二) 构造 Lenard-Jones 相互作用流体的 Monte Carlo 模拟, 利用周期性边界条件, 对于粒子数为 $N \sim 100$ 和 $N \sim 200$, 求出能量和物态方程 (即计算压强与密度的关系). (此题需要做无量纲化, 做相互作用的截断, 即对于 $r > r_c$, 令 $u(r) = 0$, 通常选 $r_c = 2.5\sigma$, 压强可以通过计算位力 $\sum \mathbf{f} \cdot \mathbf{r}$ 得到. 关于此问题的详细讲解, 参看 Daan Frenkel, Berend Smit, Understanding Molecular Simulations. 关于位力与压强的关系, 查看讲义的系综理论开头部分). 给出程序清单和计算结果,

本题可以选取如下一组数据进行计算.

	<i>Ar</i>	<i>Kr</i>	<i>Xe</i>	<i>CH₄</i>	<i>N₂</i>	<i>CO₂</i>	<i>C₂H₄</i>
$\varepsilon/k_B (K)$	120	165	230	143	85	216	202
$\sigma (\text{\AA})$	3.43	3.72	4.05	3.77	3.72	3.88	4.26

($1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$)

- (选做三) 利用王福高-Landau 方法计算二维正方格子上 Ising 模型的态密度. 这个题目基本上是重复王福高和 Landau 的原始计算, 建议仔细阅读他们的原始论文并完成计算.

第七章 相平衡与化学平衡

这一章将从热力学的角度讨论热力学系统的相平衡.

7.1 平衡判据

热力学系统的平衡是一种热动平衡. 由热力学第二定律, 当一个绝热的热力学系统达到热动平衡时, 它的熵达到极大值. 因此, 有如下的熵判据:

熵判据: 一个绝热系统在其内能和总体积不变时, 对于各种可能的虚变动来说, 平衡态的熵最大.

从熵判据出发, 可以很容易导出其它判据, 为此, 考虑一个大的孤立系统, 我们要研究的系统是这个大的封闭系统的一个子系统, 而大系统的其它部分是我们所要研究的系统的外部介质 (环境). 设环境的压强为 P_0 , 温度为 T_0 , 系统和环境都足够大, 使得其界面的效应可以忽略不计, 则

$$\begin{aligned} S_t &= S_0 + S \\ V_t &= V_0 + V \\ E_t &= E_0 + E \end{aligned} \tag{7.1.1}$$

现在考虑系统的一个变动, 使得

$$\begin{aligned} S &\rightarrow S + \Delta S \\ V &\rightarrow V + \Delta V \\ E &\rightarrow E + \Delta E \end{aligned} \tag{7.1.2}$$

相应的, 环境的对应物理量也有变动 ΔS_0 , ΔV_0 和 ΔE_0 . 由于大系统是孤立的, 所以

$$\begin{aligned} \Delta V_0 + \Delta V &= 0 \\ \Delta E_0 + \Delta E &= 0 \end{aligned} \tag{7.1.3}$$

如果大系统 (从而它的任何部分) 已经达到平衡态, 大系统的熵 S_t 已经达到最大, 那么任何变动都会使得大系统的熵减小

$$\Delta S_t = \Delta S_0 + \Delta S < 0 \tag{7.1.4}$$

这就是熵判据对大的孤立系统的数学表示.

对于环境, 有

$$\Delta E_0 = T_0 \Delta S_0 - P_0 \Delta V_0$$

即

$$\begin{aligned} T_0 \Delta S_0 &= \Delta E_0 + P_0 \Delta V_0 \\ &= -\Delta E - P_0 \Delta V \end{aligned}$$

代入 (7.1.4) 得到

$$T_0 \Delta S - \Delta E - P_0 \Delta V < 0$$

或

$$\Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V > 0 \quad (7.1.5)$$

若系统的温度保持为环境的温度, $T = T_0$ 不变, 体积不变, 则得到

$$\Delta(E - TS) > 0$$

即

$$\Delta F > 0 \quad (7.1.6)$$

由此得到自由能判据: 一个系统在温度和体积不变时, 对于各种可能的虚变动来说, 平衡态的自由能最小.

如果系统的温度保持为环境的温度, $T = T_0$ 不变, 压强保持为环境的压强 $P = P_0$ 不变, 则得到

$$\Delta(E - TS + PV) > 0$$

即

$$\Delta G > 0 \quad (7.1.7)$$

由此得到吉布斯函数判据: 一个系统在温度和压强不变时, 对于各种可能的虚变动来说, 平衡态的吉布斯函数最小.

如果系统的体积保持不变, 且绝热, 则

$$\Delta E > 0$$

由此得到内能判据: 一个系统的熵和体积不变时, 对于各种可能的虚变动来说, 平衡态的内能函数最小.

具体利用哪一个判据, 要看具体问题而定.

上面几个判据中提到的所谓虚变动是指描述系统的某些状态变量的假想变动, 这个概念是力学中虚位移的推广. 为了区别虚变动和真实的变动, 用符号 δ 来标记某个热力

学量的无穷小虚变动, 以区别于 d 所代表的系统热力学量在真实过程中的无穷小变动. 在数学上, 熵判据可以表达为: 在固定内能和体积时, 系统熵的一级变化为零 (这称为平衡条件) 而二级变化大于零 (这称为稳定条件). 由于有了约束条件, 我们一般需要研究在一定约束条件下 (例如熵判据中的固定内能和体积) 的函数极值问题. 在数学上这可以通过拉格郎日乘子 (Lagrange multiplier) 法得到. 具体地说, 如果在 m 个附加条件 $\phi_\nu(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 下, ($\nu = 1, 2, \dots, m$), 要求函数 $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 的极值, 可以通过引入 m 个拉格郎日乘子 λ_ν , 并且求函数

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) + \sum_{\nu} \lambda_{\nu} \phi_{\nu}(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

的极值得到. 而拉格郎日乘子的值则通过约束条件得到. 在推导各种分布时, 已经多次使用过这个技巧.

7.2 单元复相系的相平衡

这一节, 先推导单元开系的热力学基本微分方程. 考虑一个开放的均匀系, 它所含的物质可以发生变化 (例如水, 可以汽化成水蒸气). 考查一个摩尔的该物质, 它的热力学基本微分方程 (由于是固定的一摩尔物质, 所以可以用无物质变化的方程)

$$du = Tds - Pd v$$

其中 u , s 和 v 分别为一摩尔该物质的内能、熵和体积. 在热力学中, 总是考虑宏观体系, 其中的物理量或者是正比于质量的广延量, 或者是与物质量无关的强度量. 对于 ν 摩尔的物质, 且 ν 可变时, 有

$$\begin{aligned} dE &= d(\nu u) = u d\nu + \nu du \\ &= \nu T ds - \nu P d v + u d\nu \\ &= T d(\nu s) - T s d\nu - P d(\nu v) + P v d\nu + u d\nu \\ &= T dS - P dV + (u - T s + P v) d\nu \\ &= T dS - P dV + \mu d\nu \end{aligned}$$

其中 $\mu = u - T s + P v$ 为一摩尔该物质的吉布斯函数, 即摩尔化学势. 后面会看到, 化学势的高低决定了化学反应和相变的进行方向. 公式 (7.2.1) 就是一个开放的单元均匀系的热力学基本微分方程.

7.2.1 单元复相系的相平衡条件

下面利用平衡的熵判据来推导单元系中几种相达到平衡的平衡条件. 一般的平衡条件可以分为三类: 热平衡条件、力学平衡条件、相平衡条件和化学平衡条件. 对于单元

系来说, 没有化学平衡的问题. 因此, 在此将研究热、力学和相的平衡条件.

如果选择系统的变量为 x, y , 对于一个热力学量 $f(x, y)$, 当 x, y 有变化 $\delta x, \delta y$ 时, 热力学量的变化为

$$\Delta f = \delta f + \frac{1}{2}\delta^2 f + \dots$$

其中

$$\delta f = \frac{\partial f}{\partial x}\delta x + \frac{\partial f}{\partial y}\delta y$$

为一阶变化.

$$\delta^2 f = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}(\delta x)^2 + 2\frac{\partial^2 f}{\partial x\partial y}\delta x\delta y + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}(\delta y)^2 = \delta\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)\delta x + \delta\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)\delta y = \delta(\delta f)$$

为二阶变化. 一阶变化是指热力学量对于变量虚变化展开的一次项, 二阶变化与展开的二次项对应, 类似的, 可以引进三阶, 四阶变化等.

假设该单元系的几个相构成一个闭合系统, 第 α 相的摩尔数为 n_α . 闭合系统的总的内能 $E = \sum_\alpha \nu_\alpha u_\alpha$, 总的体积 $V = \sum_\alpha \nu_\alpha v_\alpha$ 和总的摩尔数 $\nu = \sum_\alpha \nu_\alpha$ 是固定的. 于是, 利用拉格郎日乘法, 考虑到上述约束条件, 得到熵的一级变化为零的条件

$$\delta S - \frac{1}{T}\delta E - \frac{P}{T}\delta V + \frac{\mu}{T}\delta \nu = 0 \quad (7.2.1)$$

其中 $T, \frac{P}{T}, \frac{\mu}{T}$ 是做为拉格郎日乘子引入的. 利用

$$\delta s_\alpha = \frac{1}{T_\alpha}\delta u_\alpha + \frac{P_\alpha}{T_\alpha}\delta v_\alpha$$

其中 T_α 和 P_α 分别为 α 相的温度和压强, 得到约束条件下熵的一级变化为 0 的条件为

$$\begin{aligned} \bar{\delta} S &\equiv \delta S - \frac{1}{T}\delta E - \frac{P}{T}\delta V + \frac{\mu}{T}\delta \nu \\ &= \sum_\alpha \nu_\alpha \left(\frac{1}{T_\alpha} - \frac{1}{T} \right) \delta u_\alpha + \sum_\alpha \nu_\alpha \left(\frac{P_\alpha}{T_\alpha} - \frac{P}{T} \right) \delta v_\alpha + \sum_\alpha \left(s_\alpha - \frac{u_\alpha}{T_\alpha} - \frac{Pv_\alpha}{T_\alpha} + \frac{\mu}{T} \right) \delta \nu_\alpha \\ &= 0 \end{aligned}$$

由于引入了拉格郎日乘子, $\delta u_\alpha, \delta v_\alpha$ 和 $\delta \nu_\alpha$ 现在可以看成独立的变量, 于是, 在达到平衡时有

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_\alpha} - \frac{1}{T} &= 0 \\ \frac{P_\alpha}{T_\alpha} - \frac{P}{T} &= 0 \\ s_\alpha - \frac{u_\alpha}{T_\alpha} - \frac{Pv_\alpha}{T_\alpha} + \frac{\mu}{T} &= 0 \end{aligned}$$

上式中第一个条件为热平衡条件, 它指出在复相平衡时, 各相的温度相等; 第二个条件是力学平衡条件, 它指出平衡时各相的压强相等; 第三个条件是相平衡条件, 它指出相平衡

时, 共存各相的化学势相等. 上述关系可以统一写成

$$T_\alpha = T, \quad P_\alpha = P, \quad \mu_\alpha = \mu \quad (7.2.2)$$

如果上述平衡条件不能满足, 那么系统就会发生真实的变动 (而不再是虚变动), 真实变动的方向将使系统趋向于平衡态, 从而使得系统的总熵增加. 如果力学平衡条件已经满足, 但热平衡条件不满足, 则系统的变化将使得 $\sum_\alpha \nu_\alpha \left(\frac{1}{T_\alpha} - \frac{1}{T} \right) \delta(u_\alpha + Pv_\alpha) > 0$. 就是说, 如果某个 $T_\alpha > T$, 与之相应的 $\delta h = \delta(u_\alpha + Pv_\alpha) < 0$, 即热量会从这个相传向其他相. 同样, 如果力学平衡条件没有满足 (为简单起见, 假定热平衡条件已经满足), 那么系统会向 $\sum_\alpha \nu_\alpha \left(\frac{P_\alpha}{T_\alpha} - \frac{P}{T} \right) \delta v_\alpha > 0$ 的方向变动. 亦即, 如果某个 $P_\alpha > P$, 与之相应的 $\delta v_\alpha > 0$, 即该相的体积会膨胀. 如果化学平衡条件没有满足, 系统就会向 $\sum_\alpha \left(-\frac{\mu_\alpha}{T_\alpha} + \frac{\mu}{T} \right) \delta \nu_\alpha > 0$ 的方向变动. 也就是说, 如果某个 $\mu_\alpha > \mu$, 与之相应的 $\delta \nu_\alpha < 0$, 即该相的摩尔数会减少. 即物质会从化学势高的相经过相变到化学势低的相, 这也就是化学势这个名称的由来.

7.3 平衡的稳定性条件

在上一小节, 利用熵判据, 由熵的一级变化为零, 得到了单元系平衡的条件. 一级变化为零给出的是熵的极值, 但不一定是极大值. 按照熵判据的要求, 要确保这个极值是极大值. 为此, 需要研究熵的二级变化. 现在假定上一节中讨论的平衡条件都已经得到满足了, 我们进一步讨论这个平衡是稳定的条件, 即总熵为极大值的条件. 平衡的稳定性是由系统的熵的二级变化决定的 (由平衡条件, 它的一级变化已经为零). 系统的熵为一个稳定的极大的条件是, (引入了相应于约束条件的拉格朗日乘子后的) 熵的二级变化小于零

$$\bar{\delta}^2 S \equiv \delta^2 S - \frac{1}{T} \delta^2 E - \frac{P}{T} \delta^2 V + \frac{\mu}{T} \delta^2 \nu < 0 \quad (7.3.1)$$

选择 s_α , v_α 和 ν_α 为独立变量, 也即是这几个量可以独立变化, 而不是通过其他量的变化而变化, 这样, 他们的二级变化为 0, $\delta^2 s_\alpha = \delta^2 v_\alpha = \delta^2 \nu_\alpha = 0$. 熵的二级变化成为

$$\delta^2 S = \sum_\alpha 2\delta \nu_\alpha \delta s_\alpha$$

内能的二级变化为:

$$\delta^2 E = \sum_\alpha (\nu_\alpha \delta^2 u_\alpha + 2\delta \nu_\alpha \delta u_\alpha)$$

其中

$$\begin{aligned} \delta u_\alpha &= T_\alpha \delta s_\alpha - P_\alpha \delta v_\alpha \\ \delta^2 u_\alpha &= \delta T_\alpha \delta s_\alpha - \delta P_\alpha \delta v_\alpha \end{aligned}$$

体积的二级变化和摩尔数的二级变化分别为

$$\begin{aligned}\delta^2 V &= \sum_{\alpha} (2\delta\nu_{\alpha}\delta v_{\alpha}) \\ \delta^2 \nu &= 0\end{aligned}$$

将这些表达式带入公式 (7.3.1), 并利用平衡条件得到

$$\begin{aligned}\bar{\delta}^2 S &= \sum_{\alpha} 2\delta\nu_{\alpha}\delta s_{\alpha} - \frac{P}{T} \sum_{\alpha} 2\delta\nu_{\alpha}\delta v_{\alpha} \\ &\quad - \frac{1}{T} \sum_{\alpha} (\nu_{\alpha}\delta T_{\alpha}\delta s_{\alpha} - \nu_{\alpha}\delta P_{\alpha}\delta v_{\alpha} + 2T_{\alpha}\delta\nu_{\alpha}\delta s_{\alpha} - 2P_{\alpha}\delta\nu_{\alpha}\delta v_{\alpha}) \\ &= \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \left(1 - \frac{T_{\alpha}}{T}\right) 2\delta\nu_{\alpha}\delta s_{\alpha} - \frac{1}{T} \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} (\delta T_{\alpha}\delta s_{\alpha} - \delta P_{\alpha}\delta v_{\alpha}) + \sum_{\alpha} \left(\frac{P_{\alpha}}{T} - \frac{P}{T}\right) 2\delta\nu_{\alpha}\delta v_{\alpha}\end{aligned}$$

即

$$\bar{\delta}^2 S = \frac{1}{T} \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} (\delta P_{\alpha}\delta v_{\alpha} - \delta T_{\alpha}\delta s_{\alpha}) \quad (7.3.2)$$

平衡稳定性要求此式对于任意的 ν_{α} 都要小于或等于零, 因此对于每一个均匀相 (略去角标 α) 都有

$$\delta P\delta v - \delta T\delta s \leq 0$$

这就是要求的平衡的稳定性条件.

如果不指定独立变量, 也可以得到相同的结果. 此时

$$\delta^2 S = \sum_{\alpha} (\nu_{\alpha}\delta^2 s_{\alpha} + 2\delta\nu_{\alpha}\delta s_{\alpha} + s_{\alpha}\delta^2 \nu_{\alpha})$$

$$\begin{aligned}\delta^2 E &= \sum_{\alpha} (\nu_{\alpha}\delta^2 u_{\alpha} + 2\delta\nu_{\alpha}\delta u_{\alpha} + u_{\alpha}\delta^2 \nu_{\alpha}) \\ &= \sum_{\alpha} (\nu_{\alpha}T_{\alpha}\delta^2 s_{\alpha} - n_{\alpha}P_{\alpha}\delta^2 v_{\alpha} + n_{\alpha}\delta T_{\alpha}\delta s_{\alpha} - \nu_{\alpha}\delta P_{\alpha}\delta v_{\alpha} \\ &\quad + 2T_{\alpha}\delta\nu_{\alpha}\delta s_{\alpha} - 2P_{\alpha}\delta\nu_{\alpha}\delta v_{\alpha} + u_{\alpha}\delta^2 \nu_{\alpha})\end{aligned}$$

$$\delta^2 V = \sum_{\alpha} (\nu_{\alpha}\delta^2 v_{\alpha} + 2\delta\nu_{\alpha}\delta v_{\alpha} + v_{\alpha}\delta^2 \nu_{\alpha})$$

$$\delta^2 \nu = \sum_{\alpha} \delta^2 \nu_{\alpha}$$

$$\begin{aligned}
\delta^2 S &= \sum_{\alpha} (\nu_{\alpha} \delta^2 s_{\alpha} + 2\delta\nu_{\alpha} \delta s_{\alpha} + s_{\alpha} \delta^2 \nu_{\alpha}) \\
&\quad - \frac{1}{T} \sum_{\alpha} (\nu_{\alpha} T_{\alpha} \delta^2 s_{\alpha} - \nu_{\alpha} P_{\alpha} \delta^2 v_{\alpha} + \nu_{\alpha} \delta T_{\alpha} \delta s_{\alpha} - \nu_{\alpha} \delta P_{\alpha} \delta v_{\alpha} \\
&\quad + 2T_{\alpha} \delta\nu_{\alpha} \delta s_{\alpha} - 2P_{\alpha} \delta\nu_{\alpha} \delta v_{\alpha} + u_{\alpha} \delta^2 \nu_{\alpha}) \\
&\quad - \frac{P}{T} \sum_{\alpha} (n_{\alpha} \delta^2 v_{\alpha} + 2\delta\nu_{\alpha} \delta v_{\alpha} + v_{\alpha} \delta^2 \nu_{\alpha}) \\
&\quad + \frac{\mu}{T} \sum_{\alpha} \delta^2 \nu_{\alpha} \\
&= \sum_{\alpha} \left(1 - \frac{T_{\alpha}}{T}\right) (\nu_{\alpha} \delta^2 s_{\alpha} + 2\delta n_{\alpha} s_{\alpha}) - \sum_{\alpha} \left(\frac{P}{T} - \frac{P_{\alpha}}{T}\right) (\nu_{\alpha} \delta^2 v_{\alpha} + 2\delta\nu_{\alpha} \delta v_{\alpha}) \\
&\quad + \frac{1}{T} \sum_{\alpha} (\mu - u_{\alpha} - P v_{\alpha} + T s_{\alpha}) \delta^2 \nu_{\alpha} + \frac{1}{T} \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} (\delta P_{\alpha} \delta v_{\alpha} - \delta T_{\alpha} \delta s_{\alpha}) \\
&= \frac{1}{T} \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} (\delta P_{\alpha} \delta v_{\alpha} - \delta T_{\alpha} \delta s_{\alpha})
\end{aligned}$$

利用平衡的稳定性条件, 可以得到一系列的热力学不等式. 例如, 如果选取 T 和 v 为独立变量, 则可以把 δP 和 δs 表示为 T 和 v 的变化, 再利用麦氏关系就得到

$$\frac{c_v}{T} (\delta T)^2 - \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T (\delta v)^2 > 0$$

由平衡稳定性要求得到

$$\begin{aligned}
c_v &> 0 \\
\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T &< 0
\end{aligned}$$

即定容比热和等温压缩系数都是正的, 这一点实际上也很容易从物理上来理解.

在一些特殊的条件下, 熵的二阶变化可以为零, 那么, 在这样的条件下, 三阶变化也必须为零, 这是因为三阶变化的符号是不定的. 为了使系统稳定, 其四阶变化必须小于零. 这样的特定条件对应于系统的临界点.

平衡稳定性的条件还可以用其他变量来表达并得到一系列的热力学不等式. 例如可以证明: 定压比热和绝热压缩系数也是正的: 定压比热一定不小于定容比热等等, 这些都留作练习.

7.4 相图和克拉珀龙方程

当两相达到平衡时, 温度和压强满足一定的关系, 这个关系确立了 (T, P) 平面上的一条曲线, 它把 (T, P) 平面分成两个区域, 分别对应于两相, 这样的图称为相图. 日

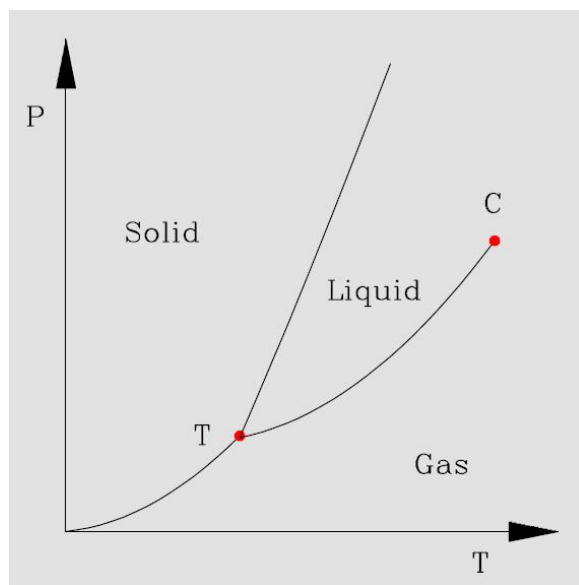


图 7.4.1: 一个典型的相图, 由固相、液相和气相组成.

常见到的物质的相可以分为气相 (或称非凝聚相) 和凝聚相 (一般包括液相和固相, 液相比较复杂, 包括简单液体如液氮等和复杂液体-软物质等, 例如胶体, 液晶, 高分子熔液等等)

气相只能有一个相, 固相一般可以有多个相存在, 它们往往对应于不同的晶格结构或对称性. 简单液体通常情况下只有一个相, 但有些特殊的物质可以有多个液相 (比如液氮、液晶等). 图7.4.1中画出了一个典型的相图, 图中的三条曲线将图分为三个区域, 分别对应于固相、液相和气相.

当两相 (分别记为 α 相和 β 相) 达到平衡时, 根据平衡条件有

$$T_\alpha = T_\beta = T, \quad P_\alpha = P_\beta = P, \quad \mu_\alpha(T, P) = \mu_\beta(T, P) \quad (7.4.1)$$

原则上, 上式确定了两相平衡时的温度与压强的关系. 但是由于化学势作为温度和压强的函数关系一般在理论上不容易得到, 多数情况下相变曲线还是由实验给出. 利用热力学理论, 可以对相变曲线的斜率做出预言, 这就是著名的克拉拍龙 (Clapeyron) 方程. 假定 (T, P) 和 $(T + dT, P + dP)$ 为相变曲线上临近的两个点, 有

$$d\mu_\alpha = d\mu_\beta$$

对于两相分别利用热力学关系

$$d\mu = -sdT + vdP$$

其中 s 和 v 分别为摩尔熵和摩尔体积, 带入上式得到

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_\beta - s_\alpha}{v_\beta - v_\alpha} = \frac{L}{T(v_\beta - v_\alpha)}$$

这就是所谓的克拉珀龙方程. 它是克拉珀龙首先得到的, 只是他当时是从错误的热质说出发得到的. 克劳修斯首先运用正确的热力学理论导出了这个方程, 因此也有人称之为克拉珀龙-克劳修斯方程.

例题: 在 0°C 和一个大气压下, 冰的熔化热为 80 cal/g , 冰和水的摩尔体积之比为 $1.091:1$. 试估计熔点与压强的关系.

解: 由克拉珀龙方程:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(v_w - v_i)}{L} = \frac{-0.091 \times 273 \text{ K} \cdot \text{cm}^3}{80 \text{ cal}} = -7.4 \times 10^{-8} \text{ K/Pa}$$

在克拉珀龙方程中, 引入了相变潜热

$$L = T(s_\beta - s_\alpha)$$

由于两相的熵一般并不相等, 所以一般说来相变潜热不等于零, 同时两相的摩尔体积也不同, 也就是说, 系统在发生相变时, 它的熵和体积会有一个跃变. 这样的相变被称为一级相变. 如果注意到每摩尔的吉布斯函数 (即化学势) 在相变时是连续的, 熵和体积是吉布斯函数的一阶导数, 因此可以说: 一级相变是吉布斯函数连续而它的一阶导数不连续的相变. 在一级相变的相变曲线上, 可能存在这样的点 (称为临界点), 当相变曲线上的点趋于这个点时, 一级相变的熵和体积跃变逐渐趋于零 (相应的相变潜热也趋于零). 于是系统将经过一个所谓的高级相变. 按照 Ehrenfest 的分类, 吉布斯函数及其一阶导数都连续, 但吉布斯函数的二阶导数不连续的相变称为二级相变; 吉布斯函数及其一、二阶导数都连续, 但吉布斯函数的三阶导数不连续的相变称为三级相变, 如此等等. 目前, 实验上已经发现许多二级相变, 但实际上它们与 Ehrenfest 的定义并不是十分吻合. 因为在多数已经发现的二级相变中, 吉布斯函数的二阶导数实际上在相变点附近是发散的. 目前的分类一般不使用 Ehrenfest 的分类方法, 而是把相变分为一级相变和连续相变二类.

从微观角度来看, 一般来说, 系统的熵是它混乱度的体现. 固体的混乱度通常小于液体和气体, 所以固体的熵也低于液体和气体. 所以, 由固体相变为液体要吸收热量 (熔解热), 由固体相变到气体时也要吸收热量 (升华热). 液体的熵虽较固体大, 但仍然小于气体, 所以液体转变到气体时, 也要吸收热量 (汽化热). 固体和液体的摩尔体积总是小于气体, 而固体的摩尔体积通常也小于液体 (也有例外, 比如冰的摩尔体积大于水). 由固体、液体相变为气体时体积要膨胀. 所以固体-气体和液体-气体的两相的分界线的斜率总是正的, 固体-液体的两相分界线的斜率通常也是正的.

7.5 范氏气体及其气液两相的转变

这一节研究气液相变. 前面的很多讨论都是针对理想气体而做的, 理想气体没有相变. 所以, 气液相变一定与分子之间的相互作用有关. 考虑一个足够一般的相互作用模型. 首先, 假定分子之间只有二体相互作用. 其次, 把相互作用分为两个部分, 硬球排斥相互作用和长程吸引相互作用. 实际的分子当相距很近时, 会有非常强的排斥作用, 这种排斥作用的具体形式并不是十分重要, 所以, 可以把它简化为硬球相互作用. 形象地看, 就是设想分子具有一定大小, 像硬球一样, 不能互相重合. 当两个分子离开较远时, 分子之间有吸引相互作用, 这种相互作用的来源是每个分子中电子因涨落而使电荷偏离平衡位置, 从而产生的瞬时偶极矩之间的相互作用. 由量子力学可以证明, 这种相互作用总是吸引的, 而且与分子之间距离的六次方成反比.^①

硬球相互作用的后果, 使得每个分子占据一定体积, 所以, 对于给定体积为 V 的系统, 每个分子实际能够活动的体积要比 V 小, 如果在理想气体的物态方程中, 把体积 V 换成 $V - B$, 就可以部分计入这种硬球排斥作用的影响.

为了考虑吸引作用的影响, 我们从公式 (2.7.2) 出发进行分析. 式 (2.7.2) 是一个精确的关系式, 为了分析方便, 把它写在下面

$$PV = NkT + \frac{1}{6} \sum_{ij} \overline{\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij}}$$

把上式改写为

$$P = \frac{NkT}{V} + \frac{1}{6V} \sum_{ij} \overline{\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij}}$$

考虑到硬球作用的修正后, 把第一项的 V 换成 $V - B$

$$P = \frac{NkT}{V - B} + \frac{1}{6V} \sum_{ij} \overline{\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij}}$$

上式右边第二项中分子之间的相互作用力只有吸引力, 从而 \mathbf{r}_{ij} 与 \mathbf{f}_{ij} 反向, 所以每一项的贡献都是负的. 分子之间相互作用力的力程是有限的, 给定 i , 则对于 j 的求和实际上只有 i 分子附近一个小范围内才有 $\overline{\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij}}$ 异于 0, 设这个范围的体积为 V_0 , 其中的分子数为 N_0 , 则 $N_0 = \rho V_0$, 如果每一项的贡献记为 $-w$, $w > 0$, 则给定 i 后对 j 求和得到 $-N_0 w = -\rho V_0 w$, $\rho = \frac{N}{V}$, V_0 仅仅由分子相互作用的力程决定. 对于 i 的求和, 给出 N , 总的贡献为 $-N\rho V_0 w$, 于是

$$\frac{1}{6V} \sum_{ij} \overline{\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{f}_{ij}} = -\frac{N\rho V_0 w}{V} = -\frac{A}{V^2}$$

这里 $A = V_0 w$ 是一个参数. 这样, 就可以得到一个物态方程

$$\left(P + \frac{A}{V^2} \right) (V - B) = NkT$$

^① 考虑到推迟效应及真空涨落, 此相互作用与距离的 7 次方成反比.

这个方程首先由 Van der Waals 基于上述考虑得出, 称为 Van der Waals 物态方程, 或简称为范氏方程. 范氏方程可以近似描述一大类实际的体系, 是关于实际气体和液体理论的具有里程碑意义的成果. 下面, 研究满足此方程的气体的相变问题.

对于一个摩尔, 范氏气体的状态方程是

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

其中参数 a 和 b 分别反映了气体分子的相互吸引和固有体积效应. 范氏气体的状态方程是一个非常漂亮的方程, 它形式上非常简单, 但可以同时定性描写液体和气体及其相互间的相变. 在温度较高时, 在整条等温线上都满足平衡稳定性条件 ($\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T < 0$), 即压强是体积的单调递减函数. 随着温度的降低, 当温度到达某一特定温度时, $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0$, 此时, 为了满足稳定性的要求, 还应该有 $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0$ (对应于熵的三阶变化) 以及 $\left(\frac{\partial^3 P}{\partial v^3}\right)_T > 0$. 两个方程可以解出一组温度和体积, 这一温度对应于临界温度 T_c 和临界体积 v_c , 代入范氏方程可求得临界压强 P_c . 这样就决定了一个特殊的点, 称为临界点. 由范氏方程, 可以求得

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T &= -\frac{RT}{(v-b)^2} + 2\frac{a}{v^3} \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T &= 2\frac{RT}{(v-b)^3} - 6\frac{a}{v^4}\end{aligned}$$

临界点由 $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0$, $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0$ 决定

$$\begin{aligned}\frac{RT}{(v-b)^2} &= 2\frac{a}{v^3} \\ \frac{RT}{(v-b)^3} &= 3\frac{a}{v^4}\end{aligned}$$

解得

$$v_c = 3b, \quad RT_c = \frac{8}{27}\frac{a}{b}, \quad P_c = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2}$$

以 v_c, p_c, T_c 为单位, 得到约化的物态方程

$$p = \frac{8T}{3v-1} - \frac{3}{v^2}$$

图7.5.1给出了 $T = 0.8T_c$, $T = 0.9T_c$, $T = T_c$, $T = 1.1T_c$, $T = 1.2T_c$ 时的等温线. 当 $T < T_c$ 时, 等温线上有一段不满足平衡稳定性条件 ($\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T < 0$), 线的右段对应于气体而左段对应于液体, 而中间不满足平衡稳定性条件的一段实际上是不能实现的, 它对应于气体、液体相变时两相共存的情况.

为了说明相变时的情况, 在图7.5.2中专门画出了当温度低于临界温度时, 等温线上各个重要的点. 当气液相变发生时, 系统的温度和压强将保持恒定. 所以, 将利用平衡态吉布斯函数 (由于讨论一个摩尔的范氏气体, 它的吉布斯函数也就是化学势) 最小原理

来寻找相变时的稳定平衡态问题. 当温度一定时, 化学势的微分为 $d\mu = vdP$, 于是可以 (保持温度固定, 或沿等温线) 积分得到

$$\mu = \mu_B + \int_{P_B}^P vdP \quad (7.5.1)$$

为了确定起见, 取积分的起始点为图7.5.2中的 B 点. 当沿着等温线从 B 点出发并向左移动时, 压强会逐渐增加, 于是公式 (7.5.1) 告诉我们化学势也会增加.

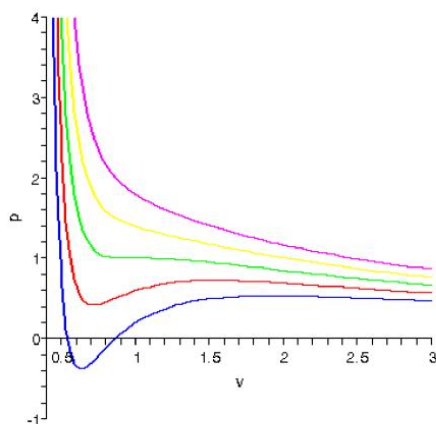


图 7.5.1: 范氏气体的等温线示意图. 在某个临界温度以上时, 压强是体积的单调递减函数, 在温度低于临界温度时, 等温线中间有一段不稳定的区域.

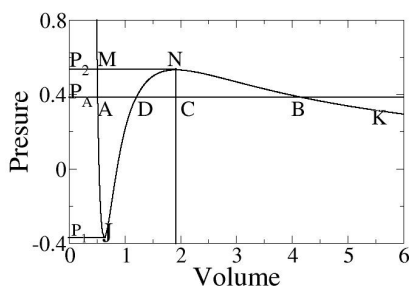


图 7.5.2: 范氏气体的等温线示意图, 其中温度低于临界温度的曲线中显示了 Maxwell 的等面积法则.

化学势的改变量在图上有着非常清楚的几何意义, 它就是等温线在压强界于 P_B 和

P 之间, 与压强轴所围的面积. 当沿着等温线到达 N 点时, 化学势达到极大. 这时, 如果继续沿着等温线由 N 点移向 J 点, 则化学势反而会减小, (同时压强也由 P_2 减小到 P_1). 在 J 点, 化学势会达到一个极小. 如果继续沿等温线从 J 点移向点 A, M 和 R , 则压强将再次增加, 化学势也将不断增加. 这个过程也可以用化学势随压强的变动图来表示, 这显示在图7.5.3中. 这个图中的各个点, 都与图7.5.2中的各个点相应. 其中化学势的 $P \in (0, P_2)$ 和 $P \in (P_1, \infty)$ 的两段的交点, 对应于图7.5.2中的水平线段 ADB . 由于这几个点对应于同样的压强, 且 A 点和 B 点的化学势相等, 所以在 $\mu - P$ 图上 A 和 B 点就缩为一个点了. 按照吉布斯函数最小原理, 真实的稳定平衡态应当是取图7.5.3中 $KA(B)M$ 线段上的各个点. 它们对应于固定温度和不同压强下稳定的状态. 在线段 KB 上, 系统完全处于气态, 在线段 AM 上, 系统完全处于液态. 在线段 BDA 上系统处于气液混合共存的状态. 点 A 和 B 应当满足条件: $\mu_A = \mu_B$. 按照公式 (7.5.1), 这就是说: 闭合曲线 AJD 的面积与闭合曲线 BND 的面积相等, 这就是著名的麦克斯韦等面积法则. 在超过了水平线段 BDA 而仍能满足平衡稳定性的两段 (即 BN 和 AJ 两段), 分别对应于过冷气体和过热液体. 它们是所谓的亚稳态, 对应于吉布斯自由能的局部极小. 对于小的扰动, 他们是稳定的, 但它们不是吉布斯自由能的最小, 一旦有了足够大的扰动, 他们就会跳到更加稳定的状态-气液共存的状态.

范氏气体的临界点满足

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0$$

在临界点, 气相和液相的区别消失, 系统经历一个二级相变. 如果温度高于临界温度, 范氏气体将只能以气态存在了.

范氏气体的临界现象在后面临界现象的部分再讨论.

例题 7.1. 如果一个均匀系统在 A 相的自由能为 F_A , 在 B 相的自由能为 F_B , F_A 和 F_B 是温度 T 和体积 V 的已知函数, 试证明相变点可以由给定温度时 F_A 和 F_B 的曲线的公共切线决定. (如图所示)

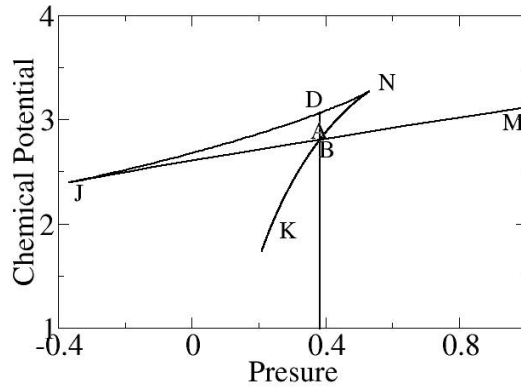
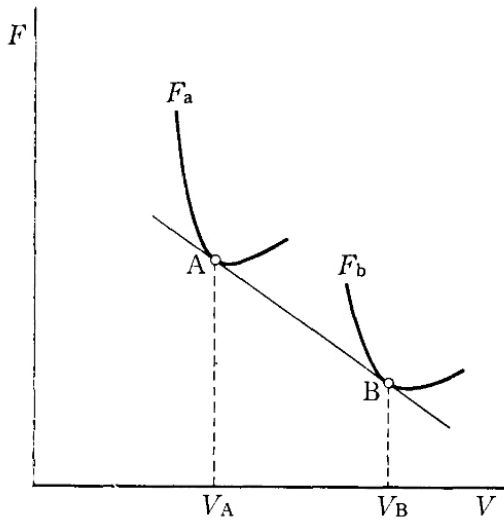


图 7.5.3: 范氏气体的化学势在温度固定时, 随压强的示意图, 其中的温度低于临界温度. 图中的各个点的标记与图 4.3 一致.



解: 相平衡时, 两相的温度, 压强和化学势相等, 对于给定量的物质, 化学势相等等价于吉布斯自由能相等

$$P = -\frac{\partial F_A}{\partial V_a} = -\frac{\partial F_B}{\partial V_B}$$

即压强是自由能曲线每一点切线斜率的负值, 所以公共切线给出相同的压强. 另一方面,

由相平衡条件可以得到这个压强为

$$G_A = G_B, \quad F_A + PV_A = F_B + PV_B, \quad P = -\frac{F_A - F_B}{V_A - V_B}$$

例题 7.2. 一个大气压下, 水的沸腾温度是 100°C , 实验测得沸腾温度的变化与压强的变化有如下关系

$$\frac{dT}{dP} = \frac{1}{3.607} \frac{\text{K}}{\text{kPa}}$$

试估计水的汽化热.

解: 由克拉珀龙方程:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(v_g - v_l)}{L}, \quad L = \frac{T(v_g - v_l)}{\frac{dT}{dP}}$$

蒸汽的摩尔体积远大于水的摩尔体积, 所以, 可以略去 v_l , 把蒸近似处理为理想气体, 则

$$v_g = \frac{RT}{P} = \frac{8.314 \times 373}{1.013 \times 10^5} = 3.06 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{mole}.$$

$$L = 373 \times 3.06 \times 10^{-2} \times 3.607 \times 10^3 \text{ J/mole} = 4.12 \times 10^4 \text{ J/mole}$$

实验测量的结果大致是 $4.06 \times 10^4 \text{ J/mole}$.

7.6 曲面分界时的平衡条件和液滴的形成

前面已经讨论了两相处于平衡时的条件, 即温度相同, 压强相同和化学势相同. 这些条件只有当两相的分界面是平面时才精确成立. 对于气液相变, 两相的分界面具有表面张力, 如果分界面是平面, 则表面张力不影响相平衡条件, 但是, 当液相和气相的分界面是曲面时, 由于表面相的存在, 力学平衡条件需要进行修正. 热平衡条件仍然是各相(包括表面相)的温度相同. 用 l 表示液相, g 表示气相, s 表示表面相. 同时假设液相和气相的总体积保持不变. 于是整个系统具有固定的温度和体积, 可以利用自由能判据来推导平衡条件. 三个相的自由能的变化分别为

$$\delta F_l = -P_l \delta V_l + \mu_l \delta n_l$$

$$\delta F_g = -P_g \delta V_g + \mu_g \delta n_g$$

$$\delta F_s = -\sigma \delta A$$

其中, 假定表面相是纯粹的几何面, 所以不含有摩尔数. 由于系统有固定的总体积和总摩尔数, 所以有 $\delta V_l = -\delta V_g$ 和 $\delta n_l = -\delta n_g$. 为了简单起见, 假设液滴的形状是球形的, 半径为 r , 于是显然有 $\delta V_l = 4\pi r^2 \delta r$ 以及 $\delta A = 8\pi r \delta r = 2\delta V_l/r$. 这样, 系统总自由能的变化为

$$\delta F = -\left(P_l - P_g - \frac{2\sigma}{r}\right) \delta V_l + (\mu_l - \mu_g) \delta n_l$$

由于 δV_l 和 δn_l 是任意的, 立刻得到平衡条件

$$P_l = P_g + \frac{2\sigma}{r}$$

$$\mu_l(T, P_l) = \mu_g(T, P_g)$$

由上式可知, 由于表面相的存在, 力学平衡条件发生了变化. 相平衡条件虽然还是两相化学势相等, 但要注意的是, 两相的化学势是在不同压强时的化学势.

下面利用上面得到的平衡条件来讨论液滴的形成问题. 当一个球形液滴与压强为 P' , 温度为 T 的蒸气达到平衡时, 有

$$\mu_l\left(T, P' + \frac{2\sigma}{r}\right) = \mu_g(T, P')$$

另一方面, 如果液体和蒸气在温度 T 和平面分界面的情形下达到平衡时, 应有

$$\mu_l(T, P) = \mu_g(T, P)$$

这个式子决定了平面分界面时的饱和蒸气压 $P(T)$. 假设液体的性质随压强变化不大, 可以用一线性函数近似

$$\mu_l\left(T, P' + \frac{2\sigma}{r}\right) = \mu_l(T, P) + \left(P' - P + \frac{2\sigma}{r}\right) v_l$$

其中 v_l 为液体的比容. 蒸气可以近似为理想气体, 化学势为

$$\mu_g(T, P') = \mu_g(T, P) + RT \ln \frac{P'}{P}$$

这样就得到

$$P' - P + \frac{2\sigma}{r} = \frac{RT}{v_l} \ln \frac{P'}{P}$$

当温度为 T 时, 此式确定了半径为 r 的液滴与蒸汽达到平衡时蒸气的压强 P' 与分界面为平面时饱和蒸气压 P 的关系. 对于多数情形, $P' - P \ll \frac{2\sigma}{r}$, 因此上式可以简化为

$$\frac{2\sigma v_l}{r} = \frac{RT}{v_l} \ln \frac{P'}{P}$$

反过来, 如果给定蒸气的压强 P' , 则可以定义一个临界半径 r_c

$$r_c = \frac{2\sigma v_l}{RT \ln \frac{P'}{P}} = \frac{2\sigma v_l}{P' v_g \ln \frac{P'}{P}}$$

容易看出, 如果一个液滴的半径大于临界半径 r_c , 则液相的化学势小于气相的化学势, 该液滴会增大 (即蒸气会相变成液滴); 如果一个液滴的半径小于临界半径 r_c , 则液相的化学势大于气相的化学势, 该液滴会减小直至消失 (即液滴会汽化成蒸气). 由此可见, 如果蒸气十分纯净而没有足够大的凝结核, 即使蒸气压大大超过平面时的饱和蒸气压, 液滴也可以不凝结. 这种情形就是所谓过饱和蒸气, 它对应于一种亚稳态. 在粒子物理和核物理实验中广泛运用的威尔逊云室就是利用过饱和蒸气的性质. 上述讨论也适合于固液相变的情形, 例如, 对于非常纯净的水, 可以在温度远低于摄氏 0°C 时 (例如 -40°C) 仍然处于液态.

为了有一个数量的概念, 看一下雨滴的形成. 水的表面张力约为 $7 \times 10^{-2} \text{N/m}$, $\frac{v_{\text{水}}}{v_{\text{气}}} \sim 10^{-3}$, 若 $P \sim 2 \times 10^3 \text{N/m}^2$ (大约 20°C 的饱和蒸汽压), $P'/P = 1.2$ 则

$$r_c = \frac{1.4 \times 10^{-2}}{10^3 \times 2 \times 10^3 \times 0.18} \text{m} \approx 4 \times 10^{-8} \text{m} = 40 \text{nm}$$

7.7 多元均匀系的热力学基本方程

现在讨论多元均匀系的热力学性质. 假定系统由 k 个组元构成. 系统的状态除了温度 T , 压强 P 以外, 还必须引入各个组元的摩尔数 n_1, n_2, \dots, n_k 做为表征平衡态的参量.

一个多元均匀系的三个基本热力学函数体积、内能和熵可以写为

$$V = V(T, P, \nu_1, \nu_2, \dots, \nu_k)$$

$$E = E(T, P, \nu_1, \nu_2, \dots, \nu_k)$$

$$S = S(T, P, \nu_1, \nu_2, \dots, \nu_k)$$

这些热力学函数都是所谓的广延量, 即如果保持系统的温度和压强不变时, 使系统的各个组元的摩尔数都变为原来的 λ 倍时, 系统的体积、内能和熵也变为原来的 λ 倍

$$V(T, P, \lambda\nu_1, \lambda\nu_2, \dots, \lambda\nu_k) = \lambda V(T, P, \nu_1, \nu_2, \dots, \nu_k)$$

$$E(T, P, \lambda\nu_1, \lambda\nu_2, \dots, \lambda\nu_k) = \lambda E(T, P, \nu_1, \nu_2, \dots, \nu_k)$$

$$S(T, P, \lambda\nu_1, \lambda\nu_2, \dots, \lambda\nu_k) = \lambda S(T, P, \nu_1, \nu_2, \dots, \nu_k)$$

与广延量相对应的是所谓强度量, 例如温度、压强等等. 从数学上, 广延量的性质说明广

延量是各个组元摩尔数的一次齐次函数, 应用齐次函数的欧拉 (Euler) 定理, 得到

$$\begin{aligned} V &= \sum_i n_i \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,\nu_j} \\ E &= \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial E}{\partial \nu_i} \right)_{T,P,\nu_j} \\ S &= \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial S}{\partial \nu_i} \right)_{T,P,\nu_j} \end{aligned}$$

其中偏导数 $\left(\frac{\partial V}{\partial \nu_i} \right)_{T,P,\nu_j}$ 中的下标 n_j 代表除了 n_i 以外的所有其他的 n_j 不变. 定义

$$\begin{aligned} v_i &= \left(\frac{\partial V}{\partial \nu_i} \right)_{T,P,\nu_j} \\ u_i &= \left(\frac{\partial E}{\partial \nu_i} \right)_{T,P,\nu_j} \\ s_i &= \left(\frac{\partial S}{\partial \nu_i} \right)_{T,P,\nu_j} \end{aligned}$$

它们分别称为第 i 个组元的偏摩尔体积, 偏摩尔内能和偏摩尔熵. 于是体积, 内能和熵可以写成

$$\begin{aligned} V &= \sum_i \nu_i v_i \\ E &= \sum_i \nu_i u_i \\ S &= \sum_i \nu_i s_i \end{aligned}$$

由于吉布斯函数也是广延量, 也有

$$G = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (7.7.1)$$

其中 μ_i 是第 i 个组元的偏摩尔吉布斯函数

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial \nu_i} \right)_{T,P,\nu_j} \quad (7.7.2)$$

它也称为第 i 个组元的化学势. 对吉布斯函数 $G(T, P, \nu_1, \nu_2, \dots, \nu_k)$ 取全微分, 得到

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i d\nu_i \quad (7.7.3)$$

类似地, 对于内能有

$$dE = TdS - PdV + \sum_i \mu_i d\nu_i \quad (7.7.4)$$

这就是多元均匀系的热力学基本微分方程. 对公式 (7.7.1) 求微分并与式 (7.7.3) 比较, 得到

$$SdT - VdP + \sum_i \nu_i d\mu_i = 0$$

即 $k+2$ 个强度量间有一个关系, 这称为吉布斯关系.

7.8 多元系的复相平衡及相律

现在利用吉布斯函数判据来讨论多元系的复相平衡. 为了简单起见, 假设多元系的 k 个组元之间不发生化学反应, 并且每一个组元可以有两个相: α 相和 β 相. 假设第 i 个组元在 α 相和 β 相中的摩尔数发生的虚变动分别为 δn_i^α 和 δn_i^β , 各个组元总的摩尔数不变要求

$$\delta \nu_i^\alpha + \delta \nu_i^\beta = 0$$

在温度和压强保持固定时, 两相的吉布斯函数的虚变化为

$$\delta G^\alpha = \sum_i \mu_i^\alpha \delta \nu_i^\alpha, \quad \delta G^\beta = \sum_i \mu_i^\beta \delta \nu_i^\beta$$

于是总的吉布斯函数的虚变动为

$$\delta G = \delta G^\alpha + \delta G^\beta = \sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) \delta \nu_i^\alpha$$

吉布斯函数判据告诉我们, 平衡态的吉布斯函数最小. 于是得到平衡条件

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta, \quad i = 1, 2, \dots, k$$

也就是说, 两相中各个组元的化学势必须分别相等.

利用这个结果, 我们来推导著名的吉布斯相律. 假设多元复相系有 k 个相互无化学反应的组元, 每一个组元有 σ 个相. 相律是要求这样的系统中可以独立改变的强度量的个数. 这个数目称为多元复相系的自由度数, 记为 f . 为此, 引入各个组元的相对浓度

$$x_i^\alpha = \frac{\nu_i^\alpha}{\nu^\alpha}$$

其中 ν^α 为 α 相中各个组元的总摩尔数. 很显然 x_i^α 满足约束条件

$$\sum_i x_i^\alpha = 1$$

也就是说, 每一个相由 $(k+1)$ 个强度量描述 ($(k-1)$ 个独立的 x_i^α 加上温度和压强).

因为多元复相系有 σ 个相, 所以总共有 $\sigma(k+1)$ 个强度量变数. 这些变数之间还必须满足热平衡条件、力学平衡条件和相平衡条件. 热平衡条件是各个相的温度相等

$$T^1 = T^2 = \dots = T^\sigma$$

力学平衡条件是各个相的压强相等

$$P^1 = P^2 = \dots = P^\sigma$$

相平衡条件是每一个组元的化学势在各相中相等

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^\sigma, \quad (i = 1, 2, \dots, k)$$

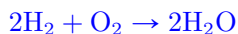
以上这些平衡条件共有 $(k+2)(\sigma-1)$ 个方程, 因此当多元复相系达到平衡时, 它的独立的强度量的个数, 即自由度 f 为

$$f = (k+1)\sigma - (k+2)(\sigma-1) = k+2-\sigma$$

这就是著名的吉布斯相律. 由相律可以证明, 一个单元系共存相的个数最大是 3, 所以在水的三相点, 系统的自由度数目为零, 也就是说系统所有的强度量具有完全确定的值. 这就是为什么三相点可以作为一个标准点来校准压强、温度.

7.9 化学反应

任何一个化学反应都可以把反应物移到生成物的一边并且改变化学反应式前系数的符号. 例如把化学反应



写成

$$2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}_2 - \text{O}_2 = 0$$

一般地讲, 一个化学反应总可以写成

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

其中 ν_i 为化学反应方程式的系数. 按照我们的约定生成物的系数为正, 反应物的系数为负. A_i 是相应于生成物和反应物的化学符号. 当化学反应进行时, 各个组元的摩尔数的变化都按比例进行, 这称为道尔顿定律. 即 $\Delta n_i = \nu_i \Delta n$. 显然当 $\Delta n > 0$ 时, 化学反应向正向进行; 当 $\Delta n < 0$ 时, 化学反应向反向进行.

一个化学反应的进行往往伴随着热量的吸收或放出. 我们将主要讨论在等温等压条件下进行的化学反应. 我们知道, 在等温等压条件下, 一个过程中所吸收的热量等于过程前后焓的改变. 在化学上, 把 ν_i 摩尔数生成物产生后所吸收的热量称为 (定压) 反应热. 按照定义, 定压反应热 Q_P 为

$$Q_P \equiv \Delta H = \sum_i \nu_i h_i$$

其中 h_i 为组元 ν_i 的偏摩尔焓. 显然, 按照我们的约定, $\Delta H > 0$ 对应于吸热反应; $\Delta H < 0$ 对应于放热反应. 由于焓是态函数, 因此 ΔH 只与反应的初态和末态有关而与中间的过程无关. 所以, 如果最初的反应物先经过一个化学反应到达一个中间态, 再经过另一个化学反应到达终态; 这个过程反应热一定是上述两个化学反应的反应热之和. 这在热化学上称为赫斯 (Hess, 1840) 定律. 反应热是温度的函数, 如果保持压强不变, 对温度求偏微商

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \sum_i \nu_i c_{p,i}$$

这个方程称为基尔霍夫 (Kirchhoff) 方程. 它告诉我们, 一旦知道了组元的热容量和某个温度时的反应热, 可以求出其他温度时的反应热.

当化学反应在等温等压条件下进行时, 利用吉布斯函数判据, 可以得出化学反应达到平衡的条件. 为此, 假设有一个虚变动 $\delta \nu_i = x_i \delta n$, 那么在这个虚变动中, 吉布斯函数的变化为

$$\delta G = \sum_i \mu_i \delta \nu_i = \delta \nu \sum_i \mu_i x_i$$

于是我们看到, 化学反应达到平衡的化学平衡条件是

$$\sum_i \mu_i x_i = 0 \tag{7.9.1}$$

如果化学平衡条件 (7.9.1) 没有满足, 化学反应就会向使吉布斯函数减小的方向进行. 具体地说, 按照对于各个 ν_i 符号的约定, 如果 $\sum_i \mu_i x_i < 0$, 化学反应向正向进行; 如果 $\sum_i \mu_i x_i > 0$, 化学反应向反向进行.

第八章 宏观涨落理论

8.1 高斯积分及相关数学补充

在整个理论物理学中, 高斯积分也许是最重要的一个积分

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}\beta x^2} dx = \sqrt{\frac{2\pi}{\beta}} \quad (8.1.1)$$

这个积分的最简单的计算方法是计算其平方, 并变换到极坐标系, 立即可以得到结果. 直接计算比较繁复, 可以参考龚升的《简明微积分》. 在随机变量的分布中, 高斯分布也许是最常用, 最重要的一种分布, 这个分布的概率密度函数是

$$\mathcal{P}(x) = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\beta x^2} \quad (8.1.2)$$

由概率的归一化条件

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{P}(x) dx = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}\beta x^2} dx$$

两边对 β 求导

$$0 = \frac{1}{2\beta} \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}\beta x^2} dx - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\frac{1}{2}\beta x^2} dx$$

由此得到

$$\langle x^2 \rangle \equiv \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\frac{1}{2}\beta x^2} dx = \frac{1}{\beta} \quad (8.1.3)$$

这样, $\mathcal{P}(x)$ 也可以写成

$$\mathcal{P}(x) = \sqrt{\frac{1}{2\pi \langle x^2 \rangle}} e^{-\frac{x^2}{2\langle x^2 \rangle}} \quad (8.1.4)$$

对于高斯分布, 显然

$$\langle x^{2n-1} \rangle = 0, \quad n = 1, 2, \dots \quad (8.1.5)$$

现在计算 $\langle x^{2n} \rangle$, $n = 1, 2, \dots$. 前已得到

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{\beta} = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\frac{1}{2}\beta x^2} dx$$

即

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\frac{1}{2}\beta x^2} dx = \sqrt{2\pi}\beta^{-3/2}$$

两边对 β 求导, 并乘以 (-2) , 左边的积分号内乘以 x^2 , 右边成为 $\sqrt{2\pi}3\beta^{-5/2}$. 即

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-\frac{1}{2}\beta x^2} dx = \sqrt{2\pi}3\beta^{-5/2}$$

重复上述操作, 得到

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} e^{-\frac{1}{2}\beta x^2} dx = \sqrt{2\pi}3 \cdot 5 \cdots (2n-1)\beta^{-(2n+1)/2}$$

由此得到

$$\langle x^{2n} \rangle = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} e^{-\frac{1}{2}\beta x^2} dx = 3 \cdot 5 \cdots (2n-1) \frac{1}{\beta^n} \quad (8.1.6)$$

与高斯积分相关的另一个重要积分是 e^{Jx} 在高斯分布下的平均

$$\langle e^{Jx} \rangle = e^{J^2/2\beta} \quad (8.1.7)$$

证明如下

$$\langle e^{Jx} \rangle = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}\beta x^2 + Jx} dx$$

e 指数上的部分变换如下

$$-\frac{1}{2}\beta x^2 + Jx = -\frac{1}{2}\beta \left(x^2 - 2\frac{J}{\beta}x + \left(\frac{J}{\beta}\right)^2 - \left(\frac{J}{\beta}\right)^2 \right) = -\frac{1}{2}\beta \left(x - \frac{J}{\beta} \right)^2 + \frac{J^2}{2\beta}$$

对积分变量做代换 $x' = x - \frac{J}{\beta}$, 得到

$$\sqrt{\frac{\beta}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}\beta x^2 + Jx} dx = e^{\frac{J^2}{2\beta}} \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}\beta x'^2} dx' = e^{J^2/2\beta}$$

这种处理方式称为 Hubbard-Stratonovich 变换, 在量子场论和统计场论的计算中经常会用到.

(8.1.7)的另一个常用形式是

$$\langle e^{iJx} \rangle = e^{-J^2/2\beta} \quad (8.1.8)$$

这只要在(8.1.7)中把 J 换为 iJ 即可得到.

上面的结果可以推广到多个变量的情形, 多个变量的高斯积分为多个单变量的高斯积分的乘积

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 dx_2 \cdots dx_n e^{-\frac{1}{2}\beta_1 x_1^2 - \frac{1}{2}\beta_2 x_2^2 \cdots - \frac{1}{2}\beta_n x_n^2} = \sqrt{\frac{(2\pi)^n}{\beta_1 \beta_2 \cdots \beta_n}} \quad (8.1.9)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 dx_2 \cdots dx_n e^{-\frac{1}{2}\beta_1 x_1^2 - \frac{1}{2}\beta_2 x_2^2 \cdots - \frac{1}{2}\beta_n x_n^2 + J_1 x_1 + J_2 x_2 \cdots + J_n x_n} \\ = \sqrt{\frac{(2\pi)^n}{\beta_1 \beta_2 \cdots \beta_n}} e^{J_1^2/2\beta_1 + J_2^2/2\beta_2 \cdots + J_n^2/2\beta_n} \quad (8.1.10)$$

更进一步, 设 A 为一 $n \times n$ 对称正定矩阵, 则

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 dx_2 \cdots dx_n e^{-\frac{1}{2}\mathbf{x}^T \cdot A \cdot \mathbf{x} + \mathbf{J}^T \cdot \mathbf{x}} = \sqrt{\frac{(2\pi)^n}{\det A}} e^{\frac{1}{2}\mathbf{J}^T \cdot A^{-1} \cdot \mathbf{J}} \quad (8.1.11)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 dx_2 \cdots dx_n e^{-\frac{1}{2}\mathbf{x}^T \cdot A \cdot \mathbf{x} + i\mathbf{J}^T \cdot \mathbf{x}} = \sqrt{\frac{(2\pi)^n}{\det A}} e^{-\frac{1}{2}\mathbf{J}^T \cdot A^{-1} \cdot \mathbf{J}} \quad (8.1.12)$$

这里,

$$\mathbf{x}^T = (x_1, x_2, \cdots, x_n)$$

是一个由 n 个变量构成的行矢量, 对应的 \mathbf{x} 为列矢量.

$$\mathbf{J}^T = (J_1, J_2, \cdots, J_n)$$

为一 n 维行矢量, \mathbf{J} 是其对应的列矢量. A^{-1} 是 A 的逆矩阵, 而 $\det A$ 是 A 的行列式. 这个结果可以证明如下. 因为 A 是对称矩阵, 可以对角化, 且其本征值均为实数, 对应于不同本征值的本征矢量互相正交. 如果本征值有简并 (即两个或多个本征值相同), 则对应的本征矢量可以通过线性组合构成与对应的简并本征值数目相同的正交本征矢量. 把这些相互正交并归一化的本征矢量排在一起, 构成一个正交矩阵 U , 则

$$U^T \cdot A \cdot U = A_D, \quad U^T \cdot U = U \cdot U^T = I$$

A_D 是以 A 的本征值为对角元的对角矩阵, I 是单位矩阵. 设其对角元为 $a_i, i = 1, 2, \cdots, n$. 于是

$$\mathbf{x}^T \cdot A \cdot \mathbf{x} = \mathbf{x}^T \cdot U \cdot U^T \cdot A \cdot U \cdot U^T \cdot \mathbf{x} = \mathbf{y}^T \cdot A_d \cdot \mathbf{y} = \sum_{i=1}^n a_i y_i^2$$

其中

$$\mathbf{y}^T = \mathbf{x}^T \cdot U = (U^T \cdot \mathbf{x})^T, \quad \mathbf{y} = U^T \cdot \mathbf{x}$$

A 正定, 所有本征值大于零, $a_i > 0$.

$$\mathbf{J}^T \cdot \mathbf{x} = \mathbf{J}^T \cdot U \cdot U^T \cdot \mathbf{x} = \mathbf{J}^T \cdot \mathbf{y} = \sum_{i=1}^n J'_i y_i$$

$$\mathbf{J}'^T = \mathbf{J}^T \cdot U = (U^T \cdot \mathbf{J})^T, \quad \mathbf{J}' = U^T \cdot \mathbf{J}$$

把积分变量从 \mathbf{x} 变为 \mathbf{y} ,

$$d\mathbf{x} = \left| \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{y}} \right| d\mathbf{y} = \det U d\mathbf{y} = d\mathbf{y}$$

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 dx_2 \cdots dx_n e^{-\frac{1}{2} \mathbf{x}^T \cdot A \cdot \mathbf{x} + \mathbf{J}^T \cdot \mathbf{x}} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{x} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n a_i y_i^2 + \sum_{i=1}^n J'_i y_i \right\} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{y} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n a_i y_i^2 + \sum_{i=1}^n J'_i y_i \right\} \\ &= \sqrt{\frac{(2\pi)^n}{a_1 a_2 \cdots a_n}} \exp \left\{ \sum_{i=1}^n \frac{J_i'^2}{2a_i} \right\} \end{aligned}$$

注意到

$$a_1 a_2 \cdots a_n = \det A$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{J_i'^2}{2a_i} = \frac{1}{2} \mathbf{J}'^T \cdot A_d^{-1} \cdot \mathbf{J}' = \frac{1}{2} \mathbf{J}^T \cdot A^{-1} \cdot \mathbf{J}$$

代入前面的表达式就得到所需结果.

最后, 再给出一个一般的公式. 设 n 个随机变量 x_1, x_2, \cdots, x_n 的概率分布密度为

$$\mathcal{P} \propto e^{-H(x_1, x_2, \cdots, x_n)} \quad (8.1.13)$$

定义

$$X_i = \frac{\partial H}{\partial x_i}$$

则

$$\langle x_i X_j \rangle = \delta_{ij} \quad (8.1.14)$$

证明如下, 由定义

$$\begin{aligned} \langle x_i X_j \rangle &= \frac{\int x_i X_j e^{-H} d\mathbf{x}}{\int e^{-H} d\mathbf{x}} \\ &= -\frac{\int x_i \frac{\partial e^{-H}}{\partial x_j} d\mathbf{x}}{\int e^{-H} d\mathbf{x}} \\ &= -\frac{\int x_i e^{-H} d'\mathbf{x}}{\int e^{-H} d\mathbf{x}} + \frac{\int \frac{\partial x_i}{\partial x_j} e^{-H} d'\mathbf{x}}{\int e^{-H} d\mathbf{x}} \\ &= \delta_{ij} \end{aligned}$$

上式的第三行对 $d\mathbf{x}_j$ 做了分部积分, $d'\mathbf{x}$ 是对除了 x_j 之外的其他变量的积分.

8.2 涨落的准热力学理论

在前面的章节中简单讨论了正则分布中的能量涨落以及巨正则分布中的粒子数涨落, 实际上可以讨论一个任意热力学量的涨落. 这个理论被称之为涨落的准热力学理论, 是爱因斯坦首先提出的. 考虑系统与一个大的热源接触, 热源具有确定的温度 T 和压强 p . 所考虑的系统与热源一起组成的复合系统是一个孤立系, 所以当系统的能量, 体积和粒子数发生涨落 ΔE 、 ΔV 和 ΔN 时, 热源的能量, 体积与粒子数也相应地发生变化 ΔE_0 、 ΔV_0 和 ΔN_0 , 它们满足

$$\Delta E + \Delta E_0 = 0, \quad \Delta V + \Delta V_0 = 0, \quad \Delta N + \Delta N_0 = 0 \quad (8.2.1)$$

当系统的能量与体积取其平均值 $\langle E \rangle$ 、 $\langle V \rangle$ 和 $\langle N \rangle$ 时 (以下写为 E , V 和 N), 复合系统的熵具有最大值 S_{\max} , 对应于平衡态. 复合系统的熵与其微观态数目之间的关系由玻耳兹曼关系描述 (实际上首先由普朗克写出). 由于每个微观态都是等概率地出现 (等概率原理), 所以系统的能量、体积和粒子数出现 ΔE 、 ΔV 和 ΔN 的涨落的概率正比于

$$\mathcal{P} \propto e^{(S_t - S_{\max})/k} = e^{\Delta S_t/k} \quad (8.2.2)$$

由于

$$\Delta S_t = \Delta S + \Delta S_0$$

$$\Delta S_0 = \frac{1}{T} (\Delta E_0 - P\Delta V_0 + \mu\Delta N_0) = -\frac{1}{T} (\Delta E - P\Delta V + \mu\Delta N) \quad (8.2.3)$$

其中运用了约束条件 (8.2.1). 于是得到

$$\mathcal{P} \propto e^{\Delta S_t/k} = \exp \left\{ \frac{T\Delta S - \Delta E + P\Delta V - \mu\Delta N}{kT} \right\} \quad (8.2.4)$$

需要将上面的式子化为用三个独立的量的变化 (例如 ΔS , ΔV 和 ΔN) 来表达. 这可以利用 ΔE 的表达式以及热力学第二定律有

$$\begin{aligned} T\Delta S_t &= T\Delta S - \Delta E + P\Delta V - \mu\Delta N \\ &= -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} (\Delta S)^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} (\Delta V)^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} (\Delta N)^2 \right. \\ &\quad \left. + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial N} \Delta S \Delta N + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial N \partial V} \Delta N \Delta V \right) \\ &= -\frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial S} \Delta S + \frac{\partial T}{\partial V} \Delta V + \frac{\partial T}{\partial N} \Delta N \right) \Delta S \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \Delta S + \frac{\partial P}{\partial V} \Delta V + \frac{\partial P}{\partial N} \Delta N \right) \Delta V \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{\partial \mu}{\partial S} \Delta S + \frac{\partial \mu}{\partial V} \Delta V + \frac{\partial \mu}{\partial N} \Delta N \right) \Delta N \right] \\ &= -\frac{1}{2} (\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V + \Delta \mu \Delta N) \end{aligned} \quad (8.2.5)$$

所以最终得到一个普遍的表达式

$$\mathcal{P} \propto e^{\Delta S_i/k} = e^{-\frac{(\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V + \Delta \mu \Delta N)}{2kT}} \quad (8.2.6)$$

至此的表述表面上似乎没有问题, 但如果继续做下去, 将会遇到麻烦. 建议同学以此为基础, 研究粒子数, 体积和温度的涨落, 看看会遇到什么困难. 这里, 认为体积, 粒子数均可以独立变化, 这就意味着系统的尺度没有确定, 从而粒子数或体积的涨落将是无穷大. 为了把系统的大小固定下来, 体积和粒子数之一应该给定. 在物理上, 能够直接测量的, 基本上是宏观意义上的密度涨落, 这在固定体积的基础上通过粒子数涨落去研究更为直观, 但传统上, 给定一个系统则往往是给定了粒子数. 下面, 我们将遵循传统, 把粒子数 N 固定下来. 令 $\Delta N = 0$, (8.2.6) 成为

$$\mathcal{P} \propto e^{-\frac{(\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V)}{2kT}} \quad (8.2.7)$$

这个公式可以有多种用途. 可以取任何感兴趣的二个独立变量来研究他们的涨落. 例如, 以体积 V 和温度 T 为独立变量, 得到

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{C_V}{T} \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta V \\ \Delta P &= \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V \end{aligned}$$

带入涨落公式 (8.2.7), 得到

$$\begin{aligned} \Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V &= \frac{C_V}{T} (\Delta T)^2 - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \\ \mathcal{P} \propto \exp \left\{ -\frac{C_V}{2kT^2} (\Delta T)^2 - \frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \right\} \end{aligned}$$

这个公式告诉我们温度和体积的涨落由两个独立的高斯分布描写, 所以得到

$$\langle (\Delta T)^2 \rangle = \frac{kT^2}{C_V}, \quad \langle (\Delta V)^2 \rangle = V K_T kT, \quad \langle \Delta V \Delta T \rangle = 0$$

这个公式也说明了, 一个热力学系统如果要对于温度和体积的涨落保持稳定, 它的定容热容量和等温压缩系数必定是非负的. 系统的粒子数保持不变, 系统体积的涨落也可以表达成系统密度的涨落. 在临界点附近, 系统的等温压缩系数趋于无穷大, 系统内部的密度涨落也发散, 这时原先的两相的分界面就会消失. 同时, 如果有可见光入射到系统内部, 会观察到所谓的临界乳光现象.

也可以得到其他热力学量的涨落, 例如, 利用 ΔT 和 ΔV 为变量, 能量的涨落可以计算如下

$$\Delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \Delta V = C_V \Delta T + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \Delta V$$

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = C_V^2 \langle (\Delta T)^2 \rangle + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T^2 \langle (\Delta V)^2 \rangle = C_V kT^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T^2 V K_T kT \quad (8.2.8)$$

由

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P$$

则

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = C_V kT^2 + \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right)^2 V K_T kT \quad (8.2.9)$$

这个结果与等压系综下的计算结果(2.5.28)相同.

若选择 S, P 作为变量,

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \Delta P = \frac{T}{C_P} \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \Delta P$$

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \Delta S + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \Delta P = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \Delta S + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \Delta P$$

$$\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V = \frac{T}{C_P} (\Delta S)^2 - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S (\Delta P)^2$$

$$P \propto \exp \left\{ \frac{1}{2kC_P} (\Delta S)^2 - \frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S (\Delta P)^2 \right\}$$

于是,

$$\begin{aligned} \langle (\Delta S)^2 \rangle &= kC_P \\ \langle (\Delta P)^2 \rangle &= -kT \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 \frac{kT^2}{C_V} - kT \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \\ \langle \Delta S \Delta P \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (8.2.10)$$

可以验证

$$\langle \Delta T^2 \rangle = \frac{T^2}{C_P^2} \langle \Delta S^2 \rangle + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S^2 \langle \Delta P^2 \rangle = \frac{kT^2}{C_V}$$

以及

$$\langle \Delta V^2 \rangle = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S^2 \langle \Delta S^2 \rangle + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S^2 \langle \Delta P^2 \rangle = V K_T kT$$

这自然是应有的结果.

作为有交叉项的例子, 选择 T, P 为自变量.

$$\Delta S = \frac{C_P}{T} \Delta T - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Delta P$$

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Delta T + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \Delta P$$

$$\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V = \frac{C_P}{T} (\Delta T)^2 - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T (\Delta P)^2 - 2 \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Delta T \Delta P$$

$$P \propto \exp \left\{ -\frac{C_P}{2kT^2} (\Delta T)^2 + \frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T (\Delta P)^2 + \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Delta T \Delta P \right\}$$

利用(8.1.14), 得到

$$\begin{aligned} \frac{C_P}{kT^2} \langle (\Delta T)^2 \rangle - \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \langle \Delta P \Delta T \rangle &= 1 \\ \frac{C_P}{kT^2} \langle \Delta T \Delta P \rangle - \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \langle (\Delta P)^2 \rangle &= 0 \\ -\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \langle (\Delta P)^2 \rangle - \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \langle \Delta P \Delta T \rangle &= 1 \\ -\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \langle \Delta P \Delta T \rangle - \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \langle (\Delta T)^2 \rangle &= 0 \end{aligned}$$

解出

$$\begin{aligned} \langle (\Delta T)^2 \rangle &= \frac{kT^2}{C_V} \\ \langle (\Delta P)^2 \rangle &= \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \frac{kT^2}{C_V} - kT \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \\ \langle \Delta P \Delta T \rangle &= \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \frac{kT^2}{C_V} \end{aligned}$$

代替固定粒子数以固定系统的大小, 也可以固定体积, 即令 $\Delta V = 0$, 此时涨落公式成为

$$\mathcal{P} \propto e^{-\frac{(\Delta T \Delta S + \Delta \mu \Delta N)}{2kT}} \quad (8.2.11)$$

在此情况下, 计算得到的涨落一般与固定粒子数时会有差别。

如果选 T, N 为变量, 利用 Maxwell 关系

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,V} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{N,V}$$

有

$$\begin{aligned} \Delta S &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N,V} \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,V} \Delta N = \frac{1}{T} C_V \Delta T - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{N,V} \Delta N \\ \Delta \mu &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{N,V} \Delta T + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} \Delta N \end{aligned}$$

得到

$$\Delta S \Delta T + \Delta \mu \Delta N = \frac{C_V}{T} (\Delta T)^2 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} (\Delta N)^2$$

$$\mathcal{P} \propto \exp \left\{ \frac{C_V}{2kT^2} (\Delta T)^2 + \frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} (\Delta N)^2 \right\}$$

由此得到

$$\langle (\Delta T)^2 \rangle = \frac{kT^2}{C_V}, \quad \langle (\Delta N)^2 \rangle = kT \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V}, \quad \langle \Delta T \Delta N \rangle = 0 \quad (8.2.12)$$

粒子数的涨落也可以用等温压缩率表示, 这只要利用等式(1.10.8)

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} = -\frac{N^2}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} \quad (8.2.13)$$

这样, 就有

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \frac{N}{V} N K_T kT \quad (8.2.14)$$

在实际应用中, 感兴趣的是密度 $n = \frac{N}{V}$ 的涨落. 如果固定 V , 则

$$\langle (\Delta n)^2 \rangle = \frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{V^2} = \frac{N^2}{V^3} K_T kT$$

如果固定 N , 则

$$\langle (\Delta n)^2 \rangle = \frac{N^2}{V^4} \langle (\Delta V)^2 \rangle = \frac{N^2}{V^3} K_T kT$$

二者相同, 这自然是应该得到的结果. 密度的相对涨落为

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta n)^2 \rangle}}{n} = \sqrt{\frac{K_T kT}{V}} \quad (8.2.15)$$

为了使用方便, 用 σ 加下标来表示各个涨落量, 并把 σ^2 称为方差, 即

$$\sigma_n = \sqrt{\langle (\Delta n)^2 \rangle}, \quad \sigma_N = \sqrt{\langle (\Delta N)^2 \rangle}, \quad \sigma_T = \sqrt{\langle (\Delta T)^2 \rangle}, \quad \dots$$

用简化的记号, 有

$$\frac{\sigma_n}{n} = \sqrt{\frac{K_T kT}{V}}$$

我们再计算此情形下的能量涨落, 注意此时体积是固定的

$$\Delta E = C_V \Delta T + \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_T \Delta N$$

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = C_V^2 \langle (\Delta T)^2 \rangle + \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{T,V}^2 \langle (\Delta N)^2 \rangle = C_V kT^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{T,V}^2 \frac{N^2}{V} K_T kT \quad (8.2.16)$$

由

$$\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_T + \mu = \mu - T\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_N$$

则

$$\langle(\Delta E)^2\rangle = C_V kT^2 + \left(\mu - T\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_N\right)^2 \frac{N^2}{V} K_T kT \quad (8.2.17)$$

这一结果和巨正则系综下求得的结果(2.5.16)相同, 但与(8.2.9)不同.

最后, 我们计算压强 P 的涨落.

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_N \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_T \Delta N$$

$$\langle(\Delta P)^2\rangle = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_N^2 \langle(\Delta T)^2\rangle + \left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_T^2 \langle(\Delta N)^2\rangle$$

利用 $\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_T = -\frac{V}{N}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$, 代入 $\langle(\Delta T)^2\rangle$ 和 $\langle(\Delta N)^2\rangle$ 的结果, 得到

$$\langle(\Delta P)^2\rangle = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_N^2 \frac{kT^2}{C_V} - kT\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

这个结果与固定粒子数情形下的计算结果相同. 需要注意的是, 在系综理论下计算压强的涨落并不直接, 若取 $P = -\frac{\partial H}{\partial V}$ 作为压强的“算符”计算, 所得结果与这里的结果不同.

如果粒子数和体积都不固定, 选 T, V, N 为变量

$$\Delta S = \frac{1}{T} C_V \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} \Delta V - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N} \Delta N$$

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} \Delta V + \left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} \Delta N$$

$$\Delta \mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{N,V} \Delta T + \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N} \Delta V + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} \Delta N$$

$$-2T\Delta S_t = \Delta S\Delta T - \Delta P\Delta V + \Delta \mu\Delta N$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{T} C_V (\Delta T)^2 + \frac{1}{V K_T} (\Delta V)^2 + \left(\frac{V}{N}\right)^2 \frac{1}{V K_T} (\Delta N)^2 - \frac{2}{N K_T} \Delta N \Delta V \\ &= \frac{1}{T} C_V (\Delta T)^2 + \frac{V}{K_T} \left(\frac{\Delta V}{V} - \frac{\Delta N}{N}\right)^2 \\ &= \frac{1}{T} C_V (\Delta T)^2 + \frac{V}{n^2 K_T} (\Delta n)^2 \end{aligned}$$

这里, $n = \frac{N}{V}$. 在得到上式时, 已经使用了相关的 Maxwell 关系、(8.2.13) 以及 (1.10.7). 这个结果有点古怪, 独立的变量少了一个, 这也就意味着, 到涨落的二次项, 只有粒子

数和体积之比的涨落受到限制, 而 N 或 V 则不受限制, 其原因在于, 如果选择了 N 和 V 作为独立变量, 则系统的大小完全没有限制, 可以为任意大小. 由

$$\begin{aligned}\frac{\partial(-\Delta S_t/k)}{\partial\Delta T} &= \frac{C_V}{kT^2}\Delta T \\ \frac{\partial(-\Delta S_t/k)}{\partial\Delta n} &= \frac{V}{n^2K_TkT}\Delta n\end{aligned}$$

于是, 由公式(8.1.14), 得到

$$\begin{aligned}\frac{C_V}{kT^2}\langle(\Delta T)^2\rangle &= 1 \\ \frac{V}{n^2K_TkT}\langle(\Delta n)^2\rangle &= 1\end{aligned}$$

解得

$$\begin{aligned}\langle(\Delta T)^2\rangle &= \frac{kT^2}{C_V} \\ \langle(\Delta n)^2\rangle &= \frac{n^2K_TkT}{V}\end{aligned}\quad (8.2.18)$$

更深层的原因在于热力学量只有广延量和强度量两类, 其结果导致 Gibbs-Duheim 关系(1.10.11), 对(1.10.11)求导, 得到

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0 \quad (8.2.19)$$

此式也被称为是 Gibbs-Duheim 关系。这是三个强度量 μ , T 和 P 之间的一个约束关系, 表明这三个量不是互相独立, 实际上独立的变量只有两个。作为这样一个约束条件的结果,

$$-2T\Delta S_t = \Delta S\Delta T - \Delta P\Delta V + \Delta\mu\Delta N \quad (8.2.20)$$

的独立变量也只能是二个。由约束条件 (8.2.19), 有

$$\Delta\mu = -s\Delta T + v\Delta P \quad (8.2.21)$$

其中 $s = \frac{S}{N}$, $v = \frac{V}{N}$. 由 $S = Ns$, $V = Nv$, 有

$$\Delta S = s\Delta N + N\Delta s, \quad \Delta V = v\Delta N + N\Delta v \quad (8.2.22)$$

. 把(8.2.21), (8.2.22)代入(8.2.20), 得到

$$\begin{aligned}-2T\Delta S_t &= (s\Delta N + N\Delta s)\Delta T - \Delta P(v\Delta N + N\Delta v) + (-s\Delta T + v\Delta P)\Delta N \\ &= N(\Delta T\Delta s - \Delta P\Delta v)\end{aligned}\quad (8.2.23)$$

这样以来, 变动的量全是强度量, 只有两个独立变量。我们选择 T 和 v 作为独立变量, 演示一下各个热力学量的计算。以 T 和 v 为独立变量, 则

$$\Delta s = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v \Delta T + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \Delta v = \frac{c_v}{T}\Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \Delta v$$

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \Delta v$$

$$\frac{\Delta S_t}{k} = -\frac{N}{2kT} \left(\frac{c_v}{T} \Delta T^2 - \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \Delta v^2\right)$$

由此立即得到

$$\langle(\Delta T)^2\rangle = \frac{kT^2}{Nc_v} = \frac{kT^2}{C_V}, \quad \langle(\Delta v)^2\rangle = -\frac{kT}{N} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = \frac{VkT}{N^2} K_T \quad (8.2.24)$$

利用(8.2.24), 可以得到其他热力学量的涨落. 分子的数密度 $n = \frac{N}{V} = \frac{1}{v}$, 于是 $\Delta n = -\frac{1}{v^2} \Delta v$,

$$\langle(\Delta n)^2\rangle = \frac{1}{v^4} \langle(\Delta v)^2\rangle = \frac{kT}{Nv^3} k_T,$$

这个结果并未指明是固定体积或固定粒子数, 所以在两种情况下均成立. 现在考虑粒子数固定, 则 $\Delta v = \frac{1}{N} \Delta V$, 由此得到

$$\langle(\Delta V)^2\rangle = N^2 \langle(\Delta v)^2\rangle = VkTk_T. \quad (8.2.25)$$

能量为 $E = N\varepsilon$, $\Delta E = N\Delta\varepsilon = N\left(\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_v \Delta T + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial v}\right)_T \Delta v\right)$

$$\begin{aligned} \langle(\Delta E)^2\rangle &= N^2 c_v^2 \langle(\Delta T)^2\rangle + N^2 \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial v}\right)_T^2 \langle(\Delta v)^2\rangle \\ &= C_V kT^2 + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial v}\right)_T^2 V k_T kT \\ &= C_V kT^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,N}^2 V K_T kT \end{aligned} \quad (8.2.26)$$

对于压强 $\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \Delta v$

$$\begin{aligned} \langle(\Delta P)^2\rangle &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v^2 \frac{kT^2}{C_V} - \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \frac{kT}{N} \\ &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{v,N}^2 \frac{kT^2}{C_V} - kT \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} \\ &= -kT \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,N} \end{aligned} \quad (8.2.27)$$

上式最后一步利用了(1.11.2).

若体积 V 固定, 先考查粒子数的涨落, 在此情形下, $\Delta v = -\frac{V}{N^2} \Delta N$, 由此得到

$$\langle(\Delta N)^2\rangle = -\frac{N^2 kT}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} = \frac{N^2 kT}{V} K_T \quad (8.2.28)$$

再看能量

$$\begin{aligned}
 \Delta E &= \Delta N \varepsilon + N \Delta \varepsilon \\
 &= -\frac{N^2}{V} \varepsilon \Delta v + N \left(\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_v \Delta T + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)_T \Delta v \right) \\
 &= C_V \Delta T + N \left(\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)_T - \frac{E}{V} \right) \Delta v \\
 &= C_V \Delta T - \frac{N^2}{V} \left(\frac{E}{N} - \frac{V}{N} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)_T \right) \Delta v \\
 &= C_V \Delta T - \frac{N^2}{V} \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{T,V} \Delta v
 \end{aligned}$$

即

$$\begin{aligned}
 \langle (\Delta E)^2 \rangle &= C_V^2 \langle (\Delta T)^2 \rangle + \frac{N^4}{V^2} \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{T,V}^2 \langle (\Delta v)^2 \rangle \\
 &= C_V kT^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{T,V}^2 \frac{N^2}{V} K_T kT
 \end{aligned} \tag{8.2.29}$$

这里所得的结果均与前面得到的相同。

当然, 我们也可以选择 T, P 或其他二个强度量作为独立变量来计算, 最后的关于各个热力学量的涨落, 与选择哪对强度量为独立变量计算无关, 但计算量与选择有关, 特别是, 如果选择的两个强度量的涨落不独立, 则计算将比较麻烦, 例如, 选择 T, P 时, 因 $\langle \Delta P \Delta T \rangle \neq 0$, 计算就会比较麻烦一些。有兴趣的读者可以试着计算一遍。

强度量的表述还有一个显而易见的结论, 那就是 ΔS_i 显示地与 N 成正比, 从而强度量的涨落均与 N 成反比, 广延量的涨落均与 N 成正比。

总结一下, 在用强度量的表述中, 只有两个独立变量, 而不是三个; 粒子数的涨落和体积的涨落均通过比容 v 的涨落来表示; 体积和粒子数不能各自独立的涨落, 只能以比容的涨落形式来表示。一般情况下

$$\Delta v = \frac{\Delta V}{N} - \frac{V}{N^2} \Delta N = v \left(\frac{\Delta V}{V} - \frac{\Delta N}{N} \right)$$

$$\langle (\Delta v)^2 \rangle = v^2 \left(\frac{\langle (\Delta V)^2 \rangle}{V^2} + \frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{N^2} - 2 \frac{\langle \Delta N \Delta V \rangle}{NV} \right)$$

上式左边确定, 用系统的热力学量表示, 所以给出了体积和粒子数的涨落必须满足的一个约束关系, 由此关系, 可以方便得到固定体积时的粒子数涨落和固定粒子数时的体积涨落。若体积和粒子数均可涨落, 则必须给出二者之间的关系, 才能得到粒子数和体积的涨落。如果体积的涨落和粒子数的涨落之间满足某个给定的关系, 最简单的, 例如

$\Delta N = \lambda \Delta V$, 则可以求得

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = \frac{\langle (\Delta v)^2 \rangle}{v^2} \frac{V^2}{(\lambda v - 1)^2}$$

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \frac{\langle (\Delta v)^2 \rangle}{v^2} \frac{\lambda^2 V^2}{(\lambda v - 1)^2}$$

当 $\lambda \rightarrow 0$ 或 $\lambda \rightarrow \infty$ 时, 分别得到固定粒子数和固定体积的结果。

固定粒子数的模型大致可以设想为装在可以任意改变体积的容器(如带有活塞的气缸)内的气体; 固定体积的模型可以设想为带孔的容器; 而带有漏气孔的气缸活塞系统, 或许可以看做 $\Delta N = \lambda \Delta V$ 的一个物理模型。

最后, 我们看一下单原子理想气体的涨落, 利用理想气体的物态方程能量公式

$$PV = NkT, \quad E = \frac{3}{2}NkT$$

求得

$$C_V = \frac{3}{2}Nk, \quad K_T = \frac{1}{P} = \frac{V}{NkT}, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,N} = 0, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{T,V} = \frac{3}{2}kT$$

代入(8.2.24), 得到

$$\langle (\Delta T)^2 \rangle = \frac{2T^2}{3N}, \quad \langle (\Delta v)^2 \rangle = \frac{V^2}{N^3}$$

由(8.2.25)和(8.2.28), 得到

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = \frac{V^2}{N}, \quad \langle (\Delta N)^2 \rangle = N$$

由(8.2.26), 固定粒子数时

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \frac{3}{2}Nk^2T^2$$

由(8.2.29), 固定体积时

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \frac{3}{2}Nk^2T^2 + \frac{9}{4}Nk^2T^2 = \frac{15}{4}Nk^2T^2$$

由(8.2.27), 压强的涨落是

$$\langle (\Delta P)^2 \rangle = \left(\frac{Nk}{V} \right)^2 \frac{2T^2}{3N} + \frac{Nk^2T^2}{V^2} = \frac{5}{3} \frac{Nk^2T^2}{V^2}$$

8.3 光的散射

当光线射入气体和液体时, 一部分光线由于受到散射而偏离入射方向, 从而使得光的强度有所减弱, 同时, 在其它方向上有光输出. 这就是光的散射现象. 光的散射一般由

两种原因造成,一种是光受到悬浮于液体或气体中微粒的作用,发生散射,这种现象称为丁铎尔效应 (Tyndall); 另一种是在纯净的气体或液体中发生的散射,其原因是气体或液体的密度涨落导致折射率不均匀而产生的对光的散射,称为瑞利散射.

按照瑞利散射理论,在与入射角为 θ 角的方向,长波 (波长远大于原子) 的散射强度为

$$I \propto \frac{(1 + \cos^2 \theta)}{\lambda^4} \left(\frac{\sigma_n}{n} \right)^2$$

式中 n 是折射率, Δn 是密度涨落导致的折射率的涨落 (这一节的 n 表示折射率,而不是数密度,数密度用 ρ 表示). 按照洛伦兹折射率公式,折射率与介质的密度之间满足

$$\frac{1}{\rho} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \text{常数}$$

式中 $\rho = \frac{M}{V}$ 为介质的质量密度. 由上式可知:

$$\frac{\sigma_\rho}{\rho} = \frac{6n^2}{(n^2 - 1)(n^2 + 2)} \frac{\sigma_n}{n}$$

由此得到在入射的垂直方向 ($\theta = 90^\circ$) 散射光的强度为

$$I \propto \frac{(n^2 - 1)^2 (n^2 + 2)^2}{n^4 \lambda^4} \left(\frac{\sigma_\rho}{\rho} \right)^2$$

密度的涨落为

$$\left\langle \left(\frac{\sigma_\rho}{\rho} \right)^2 \right\rangle = \left\langle \left(\frac{\sigma_V}{V} \right)^2 \right\rangle = -\frac{kT}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{kT}{V} K_T$$

这样,在垂直于入射方向散射光的强度为

$$I \propto \frac{(n^2 - 1)^2 (n^2 + 2)^2}{n^4 \lambda^4} K_T$$

即散射强度与波长的四次方成反比,与压缩率成正比. 由于气体的压缩率比液体大很多,所以,光在气体中的散射比液体中要强. 散射强度与波长的四次方成反比,故长波的散射更多一些,这就可以解释天为什么是蓝的: 太阳的白光入射到大气层之后,可见光中红光受到的散射最少,而较短波长的蓝光被散射的较多,从而形成了一个蓝色的天空. 在早晚太阳刚出来和落山之时,因为到达地面的太阳光要穿过很厚的大气层,蓝光被散射掉了,留下的红光占优势,所以看到的是一轮红日.

8.4 临界点附近的涨落和临界乳光

如果一个系统的温度处于临界温度 T_c , 考虑粒子数固定的情形,则可以选择 ΔV 为变量. 在临界点,系统的温度为 T_c , 压强为 P_c , 体积为 V_c . 确定临界点的方程是

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

这样, 到 ΔV 的二阶项, $\Delta P\Delta V = 0$, 需要考虑高阶项. 取 $\Delta T = 0, \Delta N = 0$, 则 (8.2.4) 成为

$$\mathcal{P} \propto \exp \left\{ \frac{T\Delta S - \Delta E + P\Delta V}{kT} \right\} = \exp \left\{ \frac{-\Delta F + P\Delta V}{kT} \right\}$$

对 ΔV 展开,

$$\begin{aligned} \Delta F &= \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \Delta V + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T (\Delta V)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 F}{\partial V^3} \right)_T (\Delta V)^3 + \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 F}{\partial V^4} \right)_T (\Delta V)^4 + \dots \\ &= -P\Delta V - \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 - \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T (\Delta V)^3 - \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3} \right)_T (\Delta V)^4 + \dots \end{aligned}$$

代入临界点的条件, 得到

$$\mathcal{P} \propto \exp \left\{ \frac{1}{24kT} \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3} \right)_{T_c} (\Delta V)^4 \right\} \quad (8.4.1)$$

为了上式有意义, 必有 $\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3} \right)_{T_c} < 0$. 利用分布 (8.4.1), 体积的涨落为

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} d\Delta V (\Delta V)^2 \exp \left\{ \frac{1}{24kT} \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3} \right)_{T_c} (\Delta V)^4 \right\}}{\int_{-\infty}^{\infty} d\Delta V \exp \left\{ \frac{1}{24kT} \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3} \right)_{T_c} (\Delta V)^4 \right\}} \quad (8.4.2)$$

为了得到结果, 需要计算积分

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ax^4}$$

和积分

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-ax^4}$$

这两个积分可以求出, 其结果是

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ax^4} = \frac{\sqrt{2\pi}}{4a^{1/4}\Gamma(3/4)}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-ax^4} = \frac{\Gamma(3/4)}{2a^{3/4}}$$

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-ax^4}}{\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ax^4}} = \frac{\Gamma(3/4)^2}{\sqrt{2a\pi}} = \frac{0.338}{\sqrt{a}}$$

把这些结果用于 (8.4.2), 得到

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = 0.338 \sqrt{\frac{24kT}{-\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}}} \quad (8.4.3)$$

以范德瓦尔斯方程为例, 计算临界点的体积涨落. 范德瓦尔斯方程是

$$\left(P + \frac{A}{V^2}\right)(V - B) = nRT \quad (8.4.4)$$

其中 $A = n^2a$, $B = nb$, n 为系统的摩尔数, a, b 为参数, 与具体的物质有关. 把范德瓦尔斯方程改写为

$$P = \frac{nRT}{V - B} - \frac{A}{V^2} \quad (8.4.5)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T &= -\frac{nRT}{(V - B)^2} + 2\frac{A}{V^3} \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T &= 2\frac{nRT}{(V - B)^3} - 6\frac{A}{V^4} \\ \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T &= -6\frac{nRT}{(V - B)^4} + 24\frac{A}{V^5} \end{aligned} \quad (8.4.6)$$

在临界点有 $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$, $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$, 与范德瓦尔斯方程一起, 可以解出

$$V_c = 3B = 3nb, \quad P_c = \frac{A}{27B^2} = \frac{a}{27b^2}, \quad T_c = \frac{8A}{27nRB} = \frac{8a}{27Rb} \quad (8.4.7)$$

把 A, B 用 V_c 和 T_c 表示,

$$A = \frac{9nRT_c V_c}{8}, \quad B = \frac{1}{3}V_c$$

代入(8.4.6)的第三式, 求得在临界点

$$\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T = -\frac{135 nRT_c}{4 V_c^4} = -\frac{135 RT_c}{4 v_c V_c^3} \quad (8.4.8)$$

这里 $v_c = \frac{V_c}{n}$ 为摩尔临界体积. 把(8.4.8)代入(8.4.3), 有

$$\frac{\langle(\Delta V)^2\rangle}{V_c^2} = 0.338 \sqrt{\frac{32 v_c}{45 N_0}} \frac{1}{\sqrt{V_c}} \quad (8.4.9)$$

即

$$\frac{\sigma_\rho}{\rho} = \frac{\sigma_V}{V} \sim \frac{1}{V^{1/4}} \quad (8.4.10)$$

比其他点的涨落多了一个 $V^{1/4}$ 因子, 故临界点的涨落被放大, 出现临界乳光现象.

当然, 为了得到这个结论, 实际上不需要做详细计算, 注意到

$$\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T \sim \frac{1}{V^3}$$

(8.4.2)中的积分有如下行为

$$\langle(\Delta V)^2\rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} d\Delta V (\Delta V)^2 \exp\left\{-\frac{\alpha}{TV^3}(\Delta V)^4\right\}}{\int_{-\infty}^{\infty} d\Delta V \exp\left\{-\frac{\alpha}{TV^3}(\Delta V)^4\right\}} = \alpha' \sqrt{TV^3/2} \quad (8.4.11)$$

其中 α, α' 为常数.

$$\frac{\langle (\Delta V)^2 \rangle}{V_c^2} \sim \sqrt{\frac{T}{V_c}} \quad (8.4.12)$$

8.5 推广

涨落的分布还可以进一步一般化. 在第一章中, 讨论了极大功和极小功. 注意到改变处在环境中的系统的状态时, 需要做的极小功为

$$W_{\min} = \Delta E - T\Delta S + P\Delta V - \mu\Delta N$$

与(8.2.4)比较, 涨落的概率分布可以写成

$$P \propto \exp \left\{ -\frac{W_{\min}}{kT} \right\} \quad (8.5.1)$$

若给定系统的粒子数, 体积和温度, 则

$$W_{\min} = \Delta E - T\Delta S = \Delta F$$

即涨落的概率分布密度

$$\mathcal{P} \propto e^{-\frac{\Delta F}{kT}}$$

若给定粒子数, 压强和温度, 则

$$W_{\min} = \Delta E - T\Delta S + P\Delta V = \Delta G$$

即涨落的概率分布密度

$$\mathcal{P} \propto e^{-\frac{\Delta G}{kT}}$$

若给定体积, 温度, 化学势, 则

$$W_{\min} = \Delta E - T\Delta S - \mu\Delta N = \Delta\Omega_G$$

即涨落的概率分布密度

$$\mathcal{P} \propto e^{-\frac{\Delta\Omega_G}{kT}}$$

这个结果在更一般的意义下也成立, 只要系统和环境的变化总是能保持各个热力学关系成立即可. 这可以证明如下: 考虑由环境和系统构成的孤立系统, 处于平衡态. 系统

可以通过涨落而偏离平衡态, 设想环境非常大, 在系统涨落过程中, 环境的温度 T_0 和压强 P_0 保持不变. 当系统因涨落偏离平衡态时, 环境能量的改变为

$$\Delta E_0 = T_0 \Delta S_0 + \Delta W_0$$

这里 ΔW_0 是系统对环境做的功, $T_0 \Delta S_0$ 是系统传递给环境的热量. 由上式解出

$$\Delta S_0 = \frac{\Delta E_0 - \Delta W_0}{T_0}$$

由于系统加环境的孤立系统总能量不变, 所以 $\Delta E_0 = -\Delta E$, ΔE 是发生涨落时系统能量的改变. 设系统的熵改变了 ΔS , 则整个孤立系统的熵变为

$$\Delta S_t = \Delta S_0 + \Delta S = -\frac{\Delta E + \Delta W_0 - T_0 \Delta S}{T_0}$$

由此得到发生这种涨落的概率为

$$\mathcal{P} \propto \exp \left\{ \frac{\Delta S_t}{k} \right\} = \exp \left\{ -\frac{\Delta E + \Delta W_0 - T_0 \Delta S}{kT_0} \right\}$$

现在我们证明, ΔS_t 也可以写为

$$\Delta S_t = -\frac{W_{\min} \textcircled{1}}{kT_0}$$

这样就有

$$W_{\min} = \Delta E + \Delta W_0 - T_0 \Delta S$$

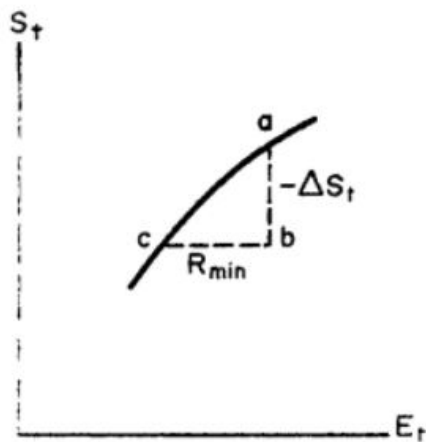


图 8.5.1:

① 见朗道和栗弗席兹,《统计物理学 I》第 20 节

如图8.5.1, 孤立系统的熵 S_t 是系统的总能量 E_t 的函数, 若我们研究的系统与环境平衡, 处于总能量为 E_t 的 a 点, 由于系统的涨落, 偏离平衡, 使得总的熵到达 b 点, 减少了 $-\Delta S_t$, b 点的熵与平衡曲线上的 c 点相同. 另一方面, 从系统与环境平衡的 c 点出发, 外界对系统做可逆功 W_{\min} (朗道的书上用 R_{\min}) 到达 b 点. 因 $W_{\min} \ll E_t$, 所以

$$-\Delta S_t = \frac{\partial S_t}{\partial E_t} W_{\min} = \frac{1}{T_0} W_{\min}$$

例题: 系统整体速度的涨落. 系统的平均速度是 0, 到速度 v 的极小功是 $\frac{1}{2}Mv^2$, M 是系统的质量. 于是

$$P \propto \exp \left\{ -\frac{Mv^2}{2kT} \right\}$$

速度的涨落是

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{M}$$

如果系统是空气, 每摩尔质量大约 $30 \text{ g} = 0.03 \text{ kg}$, 所以 $M = 0.03n \text{ kg}$, n 是系统的摩尔数. 则

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{M}} \sim \sqrt{\frac{10^{-20}}{10^{-2}n}} = \frac{10^{-9}}{\sqrt{n}} \text{ m/s}$$

为了达到例如 10^{-3} m/s 的速度涨落, n 应该小于 10^{-12} mole .

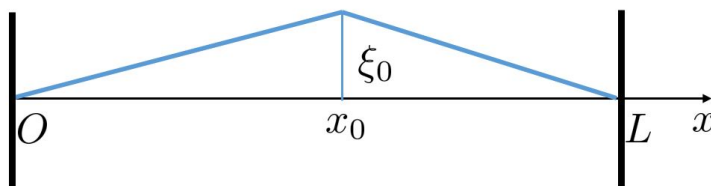


图 8.5.2:

例题: 考虑两端固定的弦, 长度为 L , 张力为 F , 处在温度为 T 的环境下, 讨论其横向涨落. 如图8.5.2所示 (图中的横向位移严重夸张), 若 x_0 处横向位移为 ξ_0 , 则所需的极小功为

$$W_{\min} = F \left(\sqrt{x_0^2 + \xi_0^2} - x_0 \right) + F \left(\sqrt{(L-x_0)^2 + \xi_0^2} - (L-x_0) \right)$$

因横向位移很小, 做泰勒展开得到

$$W_{\min} = \frac{F}{2} \xi_0^2 \left\{ \frac{1}{x_0} + \frac{1}{L-x_0} \right\} = \frac{FL}{2x_0(L-x_0)} \xi_0^2$$

由此可得

$$\langle \xi_0^2 \rangle = \frac{kT}{FL} x_0(L-x_0)$$

此处, x_0 是 $(0, L)$ 之间的任意一点, 于是可以得到

$$\langle \xi(x)^2 \rangle = \frac{kT}{FL} x(L-x)$$

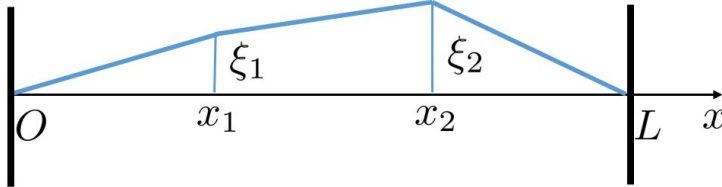


图 8.5.3:

也可以计算两个点上的涨落的关联, 对于如图8.5.3这样的横向位移, 其所需的极小功是

$$\begin{aligned} W_{\min} = & F \left(\sqrt{x_1^2 + \xi_1^2} - x_1 \right) + F \left(\sqrt{(L-x_2)^2 + \xi_2^2} - (L-x_2) \right) \\ & + F \left(\sqrt{(x_2-x_1)^2 + (\xi_2-\xi_1)^2} - (x_2-x_1) \right) \end{aligned}$$

做泰勒展开得到

$$W_{\min} = \frac{F}{2} \left\{ \frac{\xi_1^2}{x_1} + \frac{\xi_2^2}{L-x_2} + \frac{(\xi_2-\xi_1)^2}{x_2-x_1} \right\}$$

定义

$$X_1 = \frac{\partial(W_{\min}/kT)}{\partial \xi_1} = \left(\frac{x_2 \xi_1}{x_1(x_2-x_1)} - \frac{\xi_2}{x_2-x_1} \right) \frac{F}{kT}$$

$$X_2 = \frac{\partial(W_{\min}/kT)}{\partial \xi_2} = \left(-\frac{\xi_1}{x_2-x_1} + 2 \frac{(L-x_1)\xi_2}{(L-x_2)(x_2-x_1)} \right) \frac{F}{kT}$$

由公式(8.1.14)

$$\langle \xi_1 X_1 \rangle = \left(\frac{x_2 \langle \xi_1^2 \rangle}{x_1(x_2-x_1)} - \frac{\langle \xi_1 \xi_2 \rangle}{x_2-x_1} \right) \frac{F}{kT} = 1$$

$$\langle \xi_2 X_2 \rangle = \left(\frac{(L-x_1) \langle \xi_2^2 \rangle}{(L-x_2)(x_2-x_1)} - \frac{\langle \xi_1 \xi_2 \rangle}{x_2-x_1} \right) \frac{F}{kT} = 1$$

$$\langle \xi_2 X_1 \rangle = \frac{F}{kT} \left(\frac{x_2}{x_1(x_2-x_1)} \langle \xi_1 \xi_2 \rangle - \frac{\langle \xi_2^2 \rangle}{x_2-x_1} \right) = 0$$

$$\langle \xi_1 X_2 \rangle = \left(\frac{(L-x_1)\langle \xi_1 \xi_2 \rangle}{(L-x_2)(x_2-x_1)} - \frac{\langle \xi_1^2 \rangle}{x_2-x_1} \right) \frac{F}{kT} = 0$$

解得

$$\langle \xi_1 \xi_2 \rangle = \frac{L-x_2}{L-x_1} \langle \xi_1^2 \rangle = \frac{x_1}{x_2} \langle \xi_2^2 \rangle$$

回代得到

$$\left(\frac{x_2}{x_1(x_2-x_1)} - \frac{L-x_2}{(L-x_1)(x_2-x_1)} \right) \langle \xi_1^2 \rangle = \frac{kT}{F}$$

$$\left(\frac{L-x_1}{(L-x_2)(x_2-x_1)} - \frac{x_1}{x_2(x_2-x_1)} \right) \langle \xi_2^2 \rangle = \frac{kT}{F}$$

化简得到

$$\frac{L}{x_1(L-x_1)} \langle \xi_1^2 \rangle = \frac{kT}{F}$$

$$\frac{L}{x_2(L-x_2)} \langle \xi_2^2 \rangle = \frac{kT}{F}$$

解得:

$$\langle \xi_1^2 \rangle = \frac{kT}{FL} x_1(L-x_1)$$

$$\langle \xi_2^2 \rangle = \frac{kT}{FL} x_2(L-x_2)$$

$$\langle \xi_1 \xi_2 \rangle = \frac{kT}{FL} x_1(L-x_2)$$

前两个式子是预期的结果, 第三个是新的, 代表了 x_1, x_2 两点的涨落之间的关联 (注意. 这里的 $x_2 > x_1$).

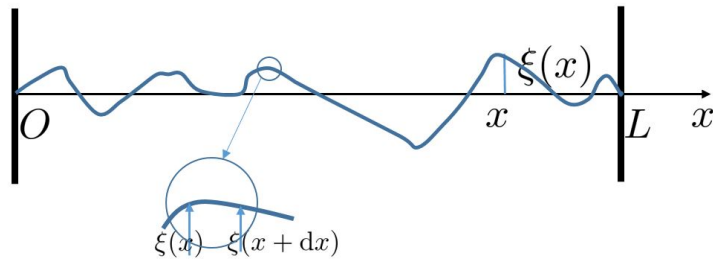


图 8.5.4:

这个题目的另一种更为学术化的解法是, 考虑一般的涨落, 如图8.5.4所示, 为了计算极小功, 考虑其中一小段, 如图8.5.4所示, 其极小功为

$$dW_{\min} = F \left(\sqrt{(\xi(x+dx) - \xi(x))^2 + (dx)^2} - (dx) \right) = \frac{1}{2} F \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} \right)^2 dx$$

总的极小功是

$$W_{\min} = \frac{1}{2} F \int_0^L \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} \right)^2 dx$$

对涨落位移做傅里叶展开

$$\xi(x) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \left(n\pi \frac{x}{L} \right)$$

带入极小功的公式, 计算得到

$$\begin{aligned} W_{\min} &= \frac{1}{2} F \sum_{n, n'=1}^{\infty} A_n A_{n'} \frac{n\pi}{L} \frac{n'\pi}{L} \frac{2}{L} \int_0^L \cos \left(n\pi \frac{x}{L} \right) \cos \left(n'\pi \frac{x}{L} \right) dx \\ &= \frac{1}{2} F \sum_{n=1}^{\infty} A_n^2 \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 \end{aligned}$$

于是

$$\langle A_n A_{n'} \rangle = \delta_{n, n'} \frac{kT}{F} / \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2$$

$$\begin{aligned} \langle \xi(x_1) \xi(x_2) \rangle &= \sum_{n, n'=1}^{\infty} \langle A_n A_{n'} \rangle \frac{2}{L} \sin \left(n\pi \frac{x_1}{L} \right) \sin \left(n'\pi \frac{x_2}{L} \right) \\ &= \frac{kT}{FL} 2 \sum_{n=1}^{\infty} \sin \left(\frac{n\pi}{L} x_1 \right) \sin \left(\frac{n\pi}{L} x_2 \right) / \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 \end{aligned}$$

当 $x_1 = x_2 = x$

$$\langle \xi(x)^2 \rangle = \frac{kT}{FL} 2 \sum_{n=1}^{\infty} \sin^2 \left(\frac{n\pi}{L} x \right) / \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2$$

与前面得到的结果比较, 得到一个有趣的数学等式

$$2 \sum_{n=1}^{\infty} \sin \left(\frac{n\pi}{L} x_1 \right) \sin \left(\frac{n\pi}{L} x_2 \right) / \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 = x_1(L - x_2), \quad (x_2 \geq x_1)$$

两边同时除以 L^2 , 并把 $\frac{x}{L}$ 作为新的 x , 得到

$$2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(n\pi x_1) \sin(n\pi x_2)}{n^2} = \pi^2 x_1(1 - x_2), \quad (x_2 \geq x_1, x_2 \leq 1)$$

当 $x_1 = x_2 = x$

$$2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin^2(n\pi x)}{n^2} = \pi^2 x(1 - x)$$

注意到

$$\sin^2 x = \frac{1}{2}(1 - \cos(2x))$$

有

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos(n\pi 2x)}{n^2} = \pi^2 x(1-x)$$

利用已知结果

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = \frac{\pi^2}{6}$$

得到

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos(n2\pi x)}{n^2} = \frac{\pi^2}{6} - \pi^2 x + \pi^2 x^2$$

或, 把 $2\pi x$ 换为 x , 得到

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos(nx)}{n^2} = \frac{\pi^2}{6} - \frac{\pi x}{2} + \frac{x^2}{4}, \quad (0 \leq x \leq 2\pi)$$

这是一个基本的求和公式.

最后, 估计一下这个涨落的大小. 张力 F 的取值显然与弦的粗细有关, 试用另一个判据来确定它. 设想这根弦是某乐器的弦, 振动时发出的声音频率为 $f = 10^3 \text{ Hz}$, 设弦长 $L = 1 \text{ m}$, 截面积 S , 质量密度 $\rho_m = 1000 \text{ kg/m}^3$. 先找出频率与张力之间的关系, F 的单位是 kg m/s^2 , 频率的单位是 $1/\text{s}$, 频率应该与 F , ρ_m 和 L 有关, 显然 $\frac{F}{\rho_m S L^2}$ 的量纲是 $1/\text{s}^2$, 所以, 作为估计, 有如下关系

$$f^2 = \frac{F}{\rho_m S L^2}, \quad F = \rho_m S L^2 f^2$$

代入数据, 得到

$$F \sim 10^3 \times 1^2 \times 10^6 S = 10^9 S$$

如果取弦的中点, $x = \frac{L}{2}$, 在室温下

$$\langle \xi^2 \rangle = \frac{kTL}{4F} \sim \frac{10^{-21}}{10^9 S} = \frac{10^{-30}}{S} \text{ m}^2$$

$$\sqrt{\langle \xi^2 \rangle} \sim \frac{10^{-15}}{d} \text{ m}$$

这里 d 是弦的直径. 当弦的直径为 $1 \text{ mm} = 10^{-3} \text{ m}$ 时, $\sqrt{\langle \xi^2 \rangle} \sim 10^{-12} \text{ m} = 10^{-3} \text{ nm}$, 完全观察不到. 而当弦的直径为 $1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$ 时, $\sqrt{\langle \xi^2 \rangle} \sim 10^{-9} \text{ m} = 1 \text{ nm}$, 此时, 弦本身已经到了可见光观察的边缘, 而涨落依然非常小.

8.6 自由链的涨落

这一节考虑一个自由链, 这可以看做高分子的一个简单模型. 分子链中的原子之间的相互作用倾向于链成为直线, 但因为链非常长, 而趋于直线的相互作用通常很弱, 热涨落的作用将导致分子成团. 当链偏离直线时, 沿链上每一点有一个曲率矢量 \mathbf{K} , 对于直线, $\mathbf{K} = 0$. 在每个局部, 链偏离直线很小, 所以, \mathbf{K} 可以作为小量, 从而, 极小功 (或自由能) 可以用 \mathbf{K} 展开, 单位长度的自由能增量为

$$\Delta F = \frac{1}{2} \sum_{ij} a_{ij} K_i K_j \quad (8.6.1)$$

$\mathbf{K} = 0$ 对应的直线是平衡态, 所以一次项为 0. a_{ij} 是一个对称正定的 2 阶矩阵, 且对应于直链, 假定链是均匀的, 所以 a_{ij} 与链的位置无关, 对整个链是常量. 通过选择合适的坐标系, 可以使 a_{ij} 对角化, 这样的坐标系为主轴坐标系, 两个主轴的单位坐标为 \mathbf{e}_1 和 \mathbf{e}_2 . 记二个对角元为 a_1 和 a_2 , 如果链具有轴对称性, 则 $a_1 = a_2$, 这里不做此假定. 这样, 在主轴坐标系, (8.6.1) 成为

$$\Delta F = \frac{1}{2} (a_1 K_1^2 + a_2 K_2^2) \quad (8.6.2)$$

这里 K_1, K_2 分别是曲率沿主轴的分量. 对(8.6.2)积分, 得到总的自由能增量

$$\Delta F_t = \frac{1}{2} \int (a_1 K_1^2 + a_2 K_2^2) dl \quad (8.6.3)$$

这里, l 是沿着链的长度坐标.

令 $\mathbf{t}_a, \mathbf{t}_b$ 为沿着链的两个相距为 Δl 的点上的切向单位矢量, 令 $\theta(\Delta l)$ 为这两个切线单位矢量之间的夹角, 即 $\cos \theta(\Delta l) = \mathbf{t}_a \cdot \mathbf{t}_b$, 设 θ 为一小量, 在由 $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2$ 和 \mathbf{t}_a 构成的坐标系里, \mathbf{t}_b 可以投影到 \mathbf{t}_a 分别与 \mathbf{e}_1 和 \mathbf{e}_2 构成的坐标面上, 若面上的投影分别与 \mathbf{t}_a 的夹角为 θ_1 和 θ_2 , 则

$$\sin^2 \theta = \sin^2 \theta_1 + \sin^2 \theta_2$$

对于小角度,

$$\theta^2 = \theta_1^2 + \theta_2^2 \quad (8.6.4)$$

曲率矢量 $\mathbf{K} = \frac{d\mathbf{t}}{dl}$ 近似为

$$\mathbf{K} = \frac{\mathbf{t}_b - \mathbf{t}_a}{\Delta l} = \frac{\sin \theta_1 \mathbf{e}_1 + \sin \theta_2 \mathbf{e}_2}{\Delta l}$$

令 $\Delta l \rightarrow 0$

$$\mathbf{K} = \frac{d\theta_1}{dl} \mathbf{e}_1 + \frac{d\theta_2}{dl} \mathbf{e}_2 \quad (8.6.5)$$

即

$$K_1 = \frac{d\theta_1}{dl}, \quad K_2 = \frac{d\theta_2}{dl}$$

总自由能增量成为

$$\Delta F_t = \frac{1}{2} \int \left[a_1 \left(\frac{d\theta_1}{dl} \right)^2 + a_2 \left(\frac{d\theta_2}{dl} \right)^2 \right] dl \quad (8.6.6)$$

设想把链划分为长为 Δl 的小段, 每一段近似为直线, 对于其中一段

$$\Delta F = \frac{a_1}{2\Delta l} \theta_1^2 + \frac{a_2}{2\Delta l} \theta_2^2$$

θ 为此段与前一段的夹角. 涨落的概率

$$P \propto e^{-\Delta F/kT}$$

求得

$$\langle \theta_1^2 \rangle = \frac{\Delta l k T}{a_1}, \quad \langle \theta_2^2 \rangle = \frac{\Delta l k T}{a_2}$$

则 $\theta(\Delta l)$ 的涨落为

$$\langle \theta^2 \rangle = \Delta l k T \left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} \right) = \frac{2\Delta l k T}{a} \quad (8.6.7)$$

这里, 定义

$$\frac{2}{a} = \frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2}$$

现在考虑相邻的三段, 其起点依次为 a, b, c , 对应的切向矢量为 t_a, t_b 和 t_c , 如图. 则

$$\cos \theta_{ac} = \cos \theta_{ab} \cos \theta_{bc} - \sin \theta_{ab} \sin \theta_{bc} \cos \phi$$

ϕ 为平面 (t_a, t_b) 与 (t_b, t_c) 之间的夹角. 对上式平均, 忽略段与段之间的关联, 得到

$$\begin{aligned} \langle \cos \theta_{ac} \rangle &= \langle \cos \theta_{ab} \cos \theta_{bc} \rangle \\ &= \langle \cos \theta_{ab} \rangle \langle \cos \theta_{bc} \rangle \end{aligned}$$

包含 $\cos \phi$ 的项平均到 0. 这个结果表明 $\langle \cos \theta(\Delta l) \rangle$ 是相邻单元线段长度 Δl 的相乘函数.

对于小的 θ , 已经得到

$$\langle \cos \theta(\Delta l) \rangle \approx 1 - \frac{1}{2} \langle \theta^2 \rangle = 1 - \frac{\Delta l k T}{a}$$

考虑到相乘条件, 对于任意长度 l 的一段, 得到

$$\langle \cos \theta \rangle = e^{-lkT/a} \quad (8.6.8)$$

现在, l 不必是小量. 当 l 变大时, $\langle \cos \theta \rangle \rightarrow 0$. 分子首尾之间的矢量是

$$\mathbf{R} = \int_0^L \mathbf{t}(l) dl$$

其中 L 为分子的总长度. 于是

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = \int_0^L \int_0^L \langle \mathbf{t}(l_1) \cdot \mathbf{t}(l_2) \rangle dl_1 dl_2 = \int_0^L \int_0^L e^{-kT|l_1-l_2|/a} dl_1 dl_2$$

积分得到

$$\langle R^2 \rangle = 2 \left(\frac{a}{kT} \right)^2 \left(\frac{LkT}{a} - 1 + e^{-LkT/a} \right) \quad (8.6.9)$$

在低温下, $LkT \ll a$,

$$\langle R^2 \rangle = L^2 \left(1 - \frac{LkT}{3a} \right) \quad (8.6.10)$$

当 $T \rightarrow 0$ 时, $\langle R^2 \rangle \rightarrow L^2$, 这是预期的结果.

当 $LkT \gg a$, (高温或 L 很大)

$$\langle R^2 \rangle = \frac{2La}{kT} \quad (8.6.11)$$

$\langle R^2 \rangle \sim L$, 当 L 很大时, $\frac{\langle R^2 \rangle}{L^2} \rightarrow 0$.

8.7 习题

1. 体积为 V 的容器内有 N 个粒子. 令 n 为容器内一个体积为 v 的体积元内的粒子数. 在平衡时, 发现某个粒子处于体积元 v 内的概率为 $\frac{v}{V}$.

(1). 求 n 的概率分布 $f(n)$.

(2). 计算 $\langle n \rangle$ 和 $\langle (n - \langle n \rangle)^2 \rangle$.

(3). 证明当 N 和 n 都很大时, $f(n)$ 趋向于高斯分布.

(4). 证明当 $v/V \rightarrow 0$, 以及在 $N/V = \text{常数}$ 且 $V \rightarrow \infty$ 时, $f(n)$ 趋于泊松分布

$$f(n) = \frac{e^{-\langle n \rangle} \langle n \rangle^n}{n!}$$

第九章 连续相变与临界现象

9.1 引言

本章主要研究临界点的相变问题, 通常称为临界现象, 或称为连续相变, 即除了一类相变之外的相变.

临界点的相变的具体例子包括: 液 ^4He 通过 λ 线的相变, 铁磁体的顺磁铁磁相变 ($B = 0$), 反铁磁相变 ($B = 0$), 铁电体相变 ($E = 0$), 超导相变, 二元溶液相变以及合金的有序无序相变等等.

相变和临界现象的研究经历了三个阶段, 第一阶段从临界点的提出到朗道平均场理论的建立, 是经典的阶段, 此时, 一个争论的重要问题是统计物理能否描述相变的问题; 第二阶段以 Onsager 的二维 Ising 模型的严格解为重要标志, 李政道和杨振宁证明了两个关于相变的定理, 对于深入认识相变问题起了重要作用; 第三阶段始于 Widom 引入标度概念, 以 Wilson 建立重正化群而达到顶峰.

1. 经典时期:

- 1869 年, T. Andrews 引进临界点;
- 1873 年, Van der Waals. 从理论上讨论了气液相变的临界点问题;
- 1875 年, Maxwell 等面积法则;
- 1895 年, Pierre Curie 指出了铁磁相变与气-液相变的相似性;
- 1907 年, Weiss 建立顺磁、铁磁相变的分子场理论;
- 1928 年, Gorsky 引入有序度的概念;
- 1934 - 1935 年, Bargg - Williams 提出了长程序的概念;
- 1939 年, Cernuschi 和 Eyring 讨论了晶格气体;
这些均加深了人们对相变的认识, 也看出了他们之间的相似性;
- 1937 年朗道 (朗道) 建立了相变的平均场理论, 对连续相变提出了一个统一的描述; BCS 超导理论则是平均场理论的高峰.

2. 1944 年 Onsager 关于二维 Ising 模型的严格解, 揭开了人们研究相变的新的阶段. 1952 年, 李政道—杨振宁建立了关于相变的定理, 加深了对于统计物理和相变的本质来源的认识.

在 Onsager 之后, 出现了一大批统计模型的严格解, 一方面通过这些解帮助认识和理解相变, 另一方面, 这些严格解也成为了检验各种近似方法的标准.

3. 1965 年, 从 Widom 的标度理论开始, 经过 Kadanoff, Fisher 等的长期研究, 到 1971, 1972 年 K.G.Wilson 的重正化群理论, 达到相变和临界现象研究的高峰. 重正化群理论已经超越相变和临界现象, 成为多个多体问题的研究方法, 并可能或正在拓展到更广阔的领域.

相变研究的另一条路是高温展开和低温展开, 这里似乎没有多少新物理概念, 但长期以来非常有效地得到了有关相变的一些非常精确的结果. 而且, 这些展开级数的处理对于利用发散级数或渐进级数得到正确的数值结果提供了有效的方法和相关数学理论.

物理学家对于相变的认识有一个深化的过程, 即使对于提出和建立了平均场理论的朗道, 也没有立刻认识到关于汽液相变的 Van de Waals 理论其实就是平均场理论, 例如, 朗道的统计物理的旧版中, 平均场理论和汽液相变是分开处理的, 只是在新版中, 二者才放到了一起.

9.2 杨李相变理论

从统计力学基本原理出发, 以单一的数学形式能否描写相变及其所涉及的各相? 这是三十年代中叶开始发生争议的问题.

梅耶建立了有相互作用时的一个展开理论—非理想气体理论, 其主要结果为(5.1.19), (5.1.20):

$$\begin{aligned} \left(\frac{P}{kT}\right)_V &= \sum_{l=1}^{\infty} b_l(V)y^l \\ n_V &= \sum_{l=1}^{\infty} b_l(V)ly^l \end{aligned}$$

梅耶认为, 当 $V \rightarrow \infty$ 时, $b_l(\infty)$ 存在,

$$\begin{aligned} \frac{P}{kT} &= \sum_{l=1}^{\infty} b_l(\infty)y^l = F(y) \\ n &= \sum_{l=1}^{\infty} b_l(\infty)ly^l = y \frac{dF}{dy} \end{aligned} \tag{9.2.1}$$

在 $y = 0$ 附近, 函数 $F(y)$ 解析, 当 y 变大时, 在某一点 $y = y_c$ 处, $F(y)$ 有奇异性, 发生凝聚.

Born, Fuchs, Kahn, Uhlenbeck 等曾经详细证明过这个猜想, 但这个猜想和证明都是错误的!

梅耶理论把相变和集团展开的收敛圆联系起来, 但这种联系并不正确. Ising(1925) 求解了一维的 Ising 模型, 没有发现相变, Ising 猜想, 统计力学可能不能描述相变. Onsager(1944) 得到了二维 Ising 模型的严格解, 得到了相变, 从而确切地回答了统计力学能否描述相变的问题. 从 Onsager 解可以看出, 相变的奇异性来自于热力学极限.

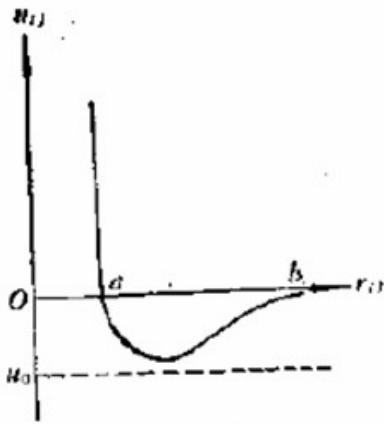
1952 年, 李政道和杨振宁发表了两篇论文, 对于非常一般的系统, 给出了关于相变的一些一般性的结论, 这一节介绍这一重要工作.

为具体起见, 考虑一个由 N 个粒子所组成的经典系综, 体积为 V , 哈密顿量为:

$$H = K + U = \sum \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{\langle ij \rangle} u_{ij} \quad (9.2.2)$$

且:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < a \\ -\varepsilon < 0 & a < r < r_0 \\ 0 & r > r_0 \end{cases} \quad (9.2.3)$$



对于通常的物质, 上述势是一个很好的近似, 以 Q_N 表示正则系综下的配分函数, 则巨正则配分函数为(5.1.6):

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{Z_N}{N!} y^N$$

由基本热力学公式得到:

$$P_V = \frac{kT}{V} \ln Z_G$$

$$n_V = \frac{1}{v} = \frac{1}{V} y \frac{\partial}{\partial y} \ln Z_G$$

P_V 是有限体系的压强, ρ_V 是其粒子数密度, v 是比容. 由上述二式消去 y 即得物态方程.

给定 V , 粒子数有一上限 $N_m(V)$, $N > N_m(V)$ 时, 系统的势能是无穷大, $Z_N = 0$. 故对于有限的 V .

$$Z_G(y, T, V) = 1 + Z_1 y + \frac{Z_2}{2} y^2 + \cdots + \frac{Z_{N_m}}{N_m!} y^{N_m} \quad (9.2.4)$$

各个 Z_N 均为正, 故 $Z_G \geq 1$, 函数 $\ln Z_G$ 作为 y, T, V 的函数是正常的, 即只要 V 有限, (不论多大), 由 $\ln Z_G$ 所导出的任何热力学函数不可能有任何数学上的奇异性, 于是, 这样的理论不可能描写相变问题.

取热力学极限, 有

$$\begin{aligned} P &= kT \lim_{V \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{V} \ln Z_G \right) \\ n &= \frac{1}{v} = \lim_{V \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{V} y \frac{\partial}{\partial y} \ln Z_G \right) \end{aligned} \quad (9.2.5)$$

注意, 上式在数学意义上取无限大, 极限和求导的次序不可随意交换. 杨—李定理表明, 此时将可能出现热力学函数的奇异性, 上式能描写气相, 凝聚相的状态方程和相变.

杨—李主要讨论 $Z_G(y, T, V)$ 的解析性质, V 有限时, 以 y_p 表示 y 平面上 N_m 次方程式 $Z_G(y)$ 的零点, 则巨配分函数可以写为

$$Z_G(y, T, V) = \sum_{N=0}^{N_m} \frac{Z_N(T, V)}{N!} y^N = \prod_{k=1}^{N_m} \left(1 - \frac{y}{y_p} \right) \quad (9.2.6)$$

y_p 是如下方程的解:

$$\sum_{N=0}^{N_m} \frac{Z_N(T, V)}{N!} y^N = 0 \quad (9.2.7)$$

方程(9.2.7)是一个 N_m 次的代数方程, 方程的系数均大于 0, 且为 T 和 V 的函数. 由代数基本定理可知, 总共有 N_m 个 y_p , y_p 分布在复平面上, 但不可能在正实轴上, 所有实根均处于负实轴上. 若 y_p 是一复根, 则 y_p^* 也一定是一复根, 即根的分布对实轴对称. 所有的根都是 T, V 的函数, 与相互作用有关.

定理 1: 对于所有 $y > 0$, $\lim_{V \rightarrow \infty} (\ln Z_G)$ 存在, 极限与体积 V 的形状无关, 且为 y 的连续单调增函数. (设 $V \rightarrow \infty$ 时, V 的表面积的增加不快于 $V^{2/3}$)

定理的证明见李政道, 统计力学.

当体积 V 有限时, 根的数目 $= N_m(V)$ 有限, $N_m(V) \sim V$. (单个粒子最小 $\frac{4\pi a^3}{3}$, N 个, $N \frac{4\pi a^3}{3}$, $N_m \sim V / \frac{4\pi a^3}{3}$). 故 V 增加时, N_m 成比例增加, 由于 y_p 为 V 的函数, V 增加时, 根的分布就发生变化, 某些根可能任意地趋近于正实轴上的一点, 如 y_0 . 用数学语言描述, 在 y_0 的任一邻域, 不管多么小, 总包含着一些零点. 此时, 在正实轴上, $\frac{1}{V} \ln Z_G$ 有可能出

现奇异性, 由定理一, $\frac{1}{V} \ln Z_G$ 本身连续, 但其导数可以不连续, 与此有关, 有杨李第二定理.

定理 2, 若在复 y 平面上有一包含一段正实轴的区域 R 内总不包含 $Z_G(y, T, V) = 0$ 的根, 则对区域 R 内的各 y . $\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln Z_G$, $\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \ln y} \ln Z_G$, $\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial}{\partial \ln y} \right)^2 \ln Z_G$ 均存在, 它们是 y 的解析函数, 而且在 R 中 $\frac{\partial}{\partial \ln y}$ 与 $\lim_{V \rightarrow \infty}$ 可以交换, 即:

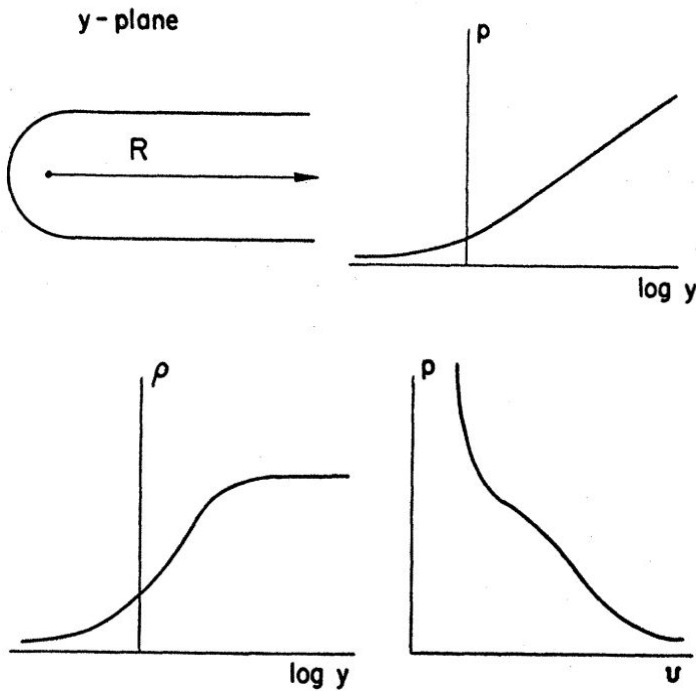
$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \ln y} \ln Z_G = \frac{\partial}{\partial \ln y} \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln Z_G$$

证明见李政道, 统计力学.

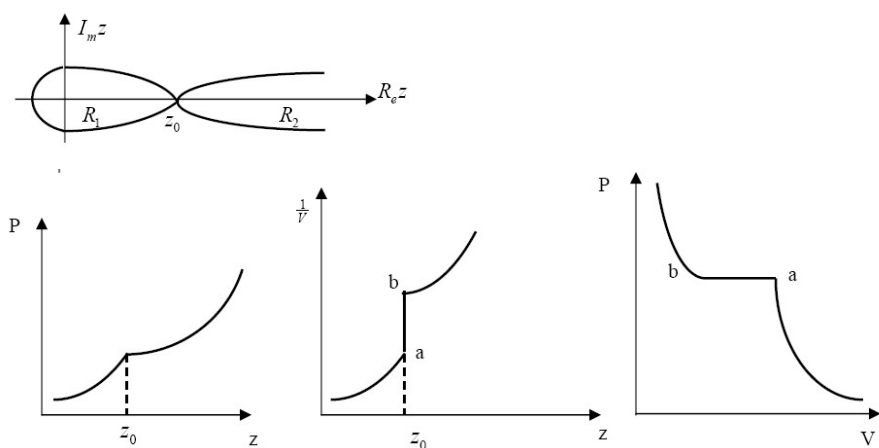
现在用这两个定理来分析相变现象.

1. $V \rightarrow \infty$, 包含实轴的 R 中无 $Z_G = 0$ 的根.

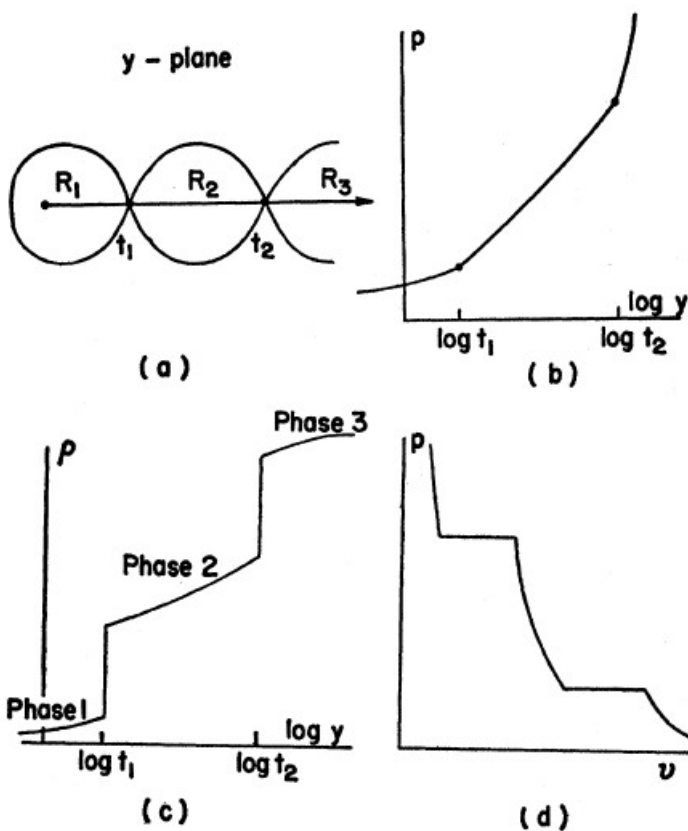
此时, 对所有实正 y (物理的), $\frac{P}{kT}$ 和 ρ 是 y 的解析函数, 从 P 和 ρ 的方程消去 y 即得 $P - V$ 等温线, 在其上无任何奇异性, 这与单相对应, 如下图:



2. $V \rightarrow \infty$ 时, $Z_G(y)$ 的零点趋近于正实轴上的一点 y_0 , 而在区域 R_1, R_2 内无 $Z_G(y) = 0$ 的根, 同前 $y < y_0, y > y_0$ 的系统分别以单相存在, 在 y_0 点, 由定理 1, 压强 P 连续, 但其导数可以不连续, 若 $\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \ln y} \ln Z_G$ 在 $y = y_0$ 不连续, 则发生一级相变, 若 $\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \ln y} \ln Z_G$ 在 $y = y_0$ 连续, 而 $\left(\frac{\partial}{\partial \ln y} \frac{1}{V} \ln Z_G \right)$ 在 $y = y_0$ 不连续, 则发生二级相变, 如下图.



如果正实轴上存在不止一个 $Z_G(y)$ 零点的极限点, 则每个极限点均可能发生相变, 如下图所示.



李-杨理论说明了可以具有相变, 相变发生在复 y 平面上正实轴上那些点 y_0 , 当 $V \rightarrow \infty$ 时, 巨配分函数 $Z_G(y) = 0$ 的根趋于 y_0 .

李-杨理论可以提供具体的算例, 李-杨本人以其方法讨论了 Ising 模型. 表明相变

问题完全可以用根的分布函数来讨论. 有兴趣者可参见原文.

C. N. Yang and T. D. Lee, Phys. Rev. 87, (1952)404, 410
 作为一个简例, 考虑下述模型, 假定有一巨配分函数求出为:

$$Z_G(V, \lambda^3 y) = \frac{(1 + \lambda^3 y)^V (1 - (\lambda^3 y)^{\alpha V})}{1 - \lambda^3 y}$$

$$Z_G(V, y) = 0 \Rightarrow y = -\frac{1}{\lambda^3}, \quad V \text{ 重}$$

$$y = e^{i2\pi k/\alpha V} / \lambda^3, \quad k = 1, 2, \dots, \alpha V$$

当 V 增加时, 根的数目亦增加, 并且, 根向 $y = 1/\lambda^3$ 逼近, $e^{i2\pi k/\alpha V} \rightarrow 1$ ($V \rightarrow \infty$),
 $\frac{1}{V} \ln Z_G(y, V)$ 在 $\lambda^3 y > 1$ 和 $\lambda^3 y < 1$ 时有不同的极限, $\lambda^3 y > 1$ 时, $(\lambda^3 y)^{\alpha V} \gg 1$

$$\begin{aligned} \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln Z_G(y, V) &= \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \left[\frac{(1 + \lambda^3 y)^V [(\lambda^3 y)^{\alpha V} - 1]}{\lambda^3 y - 1} \right] \\ &= \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} [V \ln(1 + \lambda^3 y) + \alpha V \ln(\lambda^3 y) - \ln(\lambda^3 y - 1)] \\ &= \ln(1 + \lambda^3 y) + \alpha \ln(\lambda^3 y) \end{aligned}$$

$\lambda^3 y < 1$ 时, $(\lambda^3 y)^{\alpha V} \ll 1$

$$\begin{aligned} \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln Z_G(y, V) &= \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \left(\frac{(1 + \lambda^3 y)^V [1 - (\lambda^3 y)^{\alpha V}]}{1 - \lambda^3 y} \right) \\ &= \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} [V \ln(1 + \lambda^3 y) - \ln(1 - (\lambda^3 y)^{\alpha V}) - \ln(1 - \lambda^3 y)] \\ &= \ln(1 + \lambda^3 y) \end{aligned}$$

于是,

$$\frac{P}{kT} = \begin{cases} \ln(1 + \lambda^3 y) & \lambda^3 y < 1 \\ \ln(1 + \lambda^3 y) + \alpha \ln(\lambda^3 y) & \lambda^3 y > 1 \end{cases}$$

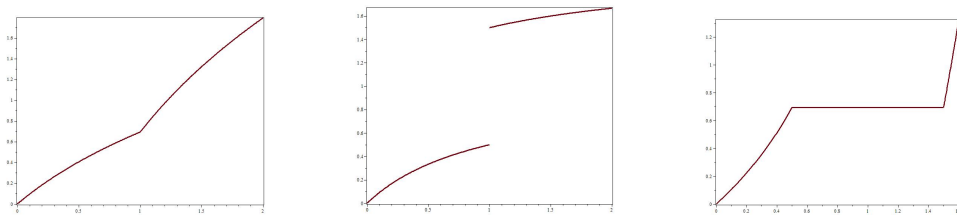
$\lambda^3 y = 1$ 时, $\frac{P}{kT}$ 连续, 但

$$n = \frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{\partial}{\partial \ln y} \left(\frac{P}{kT} \right) = \begin{cases} \frac{\lambda^3 y}{1 + \lambda^3 y} & \lambda^3 y < 1 \\ \frac{\alpha + (\alpha + 1)\lambda^3 y}{1 + \lambda^3 y} & \lambda^3 y > 1 \end{cases}$$

从 P 和 n 的表达式中消去 y , 得到:

$$\frac{P}{kT} = \begin{cases} \ln \left(\frac{1}{1-n} \right) & V/\langle N \rangle > 2 \text{ 或 } \rho < \frac{1}{2} \\ \ln 2 & \frac{1}{2} < n < \frac{1+2\alpha}{2} \\ \ln \frac{(n-\alpha)^\alpha}{(1+\alpha-n)^{\alpha+1}} & \frac{1+2\alpha}{2} < n < 1 + \alpha \end{cases}$$

下面各图依次给出压强 P/kT , 密度 n 与 $\lambda^3 y$ 的关系以及物态方程 P/kT 与 n 的关系.



9.3 自旋模型及其相变

自旋模型是人们在研究一大类相变问题时所引入的模型. 这类模型的哈密顿量中只包含晶格上的自旋 (一般是指原子的角动量) 之间的相互作用. 人们发现, 铁磁相变、反铁磁相变等许多与磁性有关的二级相变都可以用自旋模型来描写. 另外, 自旋模型的意义还远不止此. 其他的二级相变的 (例如超导相变、超流相变等) 临界性质也可以与自旋模型的临界性质对应起来, 这就是所谓的普适性. 在这一节中对自旋模型的相变作一个简单的介绍.

研究自旋模型的理论方法主要有如下几类:

平均场近似: 主要思想是将其他自旋对于一个给定自旋的相互作用用一个自洽的平均场来替代. 这样一来, 可以将自旋模型的统计问题化为一个独立粒子系的统计问题从而可以轻易求解. 其优点是物理图象清晰, 容易进行计算; 缺点是其近似程度不清楚, 对于一些问题往往得到错误的结果.

高温展开或其他展开方法. 这类方法是把 $\frac{1}{T}$ 或其它参数作为小参数, 对配分函数 (或其它热力学量) 做级数展开. 再对所得到的级数利用 Pade 逼近或其它方法进行处理, 获得系统的性质. 这类方法的优点是可以相当精确地得到系统的性质, 缺点是在展开式的收敛性差, 需要使用特殊的方法处理所得级数. 另外, 往往需要计算级数展开中的许多项, 计算量很大.

重正化群方法. 原则上, 这一方法是研究极其靠近临界点时的严格方法. 但实际上必须与其他近似方法联合使用, 而且计算也相当复杂.

Monte Carlo 数值模拟方法. 这是一个严格的方法, 但是需要进行数值模拟. 对于计算机有一定的要求 (取决于所研究的问题的规模). 随着计算机能力的提高, 这一方法正越来越成为统计物理研究的主流方法.

考虑在外磁场中的伊辛模型, 它的哈密顿量为

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j - h \sum_i s_i \quad (9.3.1)$$

h 为外磁场. s_i 是第 i 个格点上的自旋变量, 可取值 ± 1 . 这个模型是楞次 (Lenz) 在 1920 年左右提出来的, 交给他的学生伊辛 (Ising) 求解. 伊辛求出了一维空间的配分函数. 1944 年, 昂萨格 (Onsager) 发表了二维空间无外场的精确解, 发现比热在临界温度 T_c 有奇异性, 表明二维伊辛模型具有相变. 1951 年, 杨振宁发表了外场趋于零时的精确解, 得到自发磁化在 T_c 附近以指数 $1/8$ 趋于零.

1944 年昂萨格找到零场下二维伊辛模型的解, 求解过程比较繁难, 在本章附录中给出. 对于一个 $N = L \times L$ 的正方格子, 其结果是

$$F = -NkT \ln 2 + NkT \ln (1 - \tanh^2(\beta J)) - \frac{1}{2}kT \sum_{p=0}^L \sum_{q=0}^L \ln \left((1 + \tanh^2(\beta J))^2 - 2 \tanh(\beta J) (1 - \tanh^2(\beta J)) \times \left(\cos \frac{2\pi p}{L} + \cos \frac{2\pi q}{L} \right) \right)$$

为了分析上式, 令 $x = \tanh(\beta J)$. 若求和中的对数宗量小于等于 0, 则可能出现奇异性, 这一部分的最小值出现在 $q = 0, p = 0$ 一项, 此时, 对数的宗量部分为

$$(1 + x^2)^2 - 4x(1 - x^2) = (x^2 + 2x - 1)^2$$

令上式为 0, 解得 (注意 $x = \tanh(\beta J) > 0$)

$$x_c = \sqrt{2} - 1, \quad kT_c = \frac{2}{\ln(\sqrt{2} + 1)} J = 2.269J$$

即

$$\beta_c J = 0.44068679 \dots$$

当 $N \rightarrow \infty$, 式中的求和可以写成积分形式, 由上面的讨论, 令 $t = T - T_c$, 则被积函数在临界点附近可以写成

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} d\omega_1 d\omega_2 \ln(c_1 t^2 + c_2(\omega_1^2 + \omega_2^2))$$

其中 c_1, c_2 是两个常数. 计算上述积分, 得到

$$F \approx a + \frac{1}{2}bt^2 \ln |t|$$

a 和 b 是两个常数. 对上式求导两次, 得到比热在临界点的行为为

$$C \approx -BT_c \ln |T - T_c|$$

即热容量在临界点按照对数方式发散, 这和朗道理论给出的有限跃变是不同的.

1947 年, 昂萨格在一次会议上指出, 在临界点附近, 二维伊辛模型的自发磁化为

$$M \propto (T_c - T)^{1/8}$$

后来 (1951), 杨振宁证明了昂萨格的这一结果.

9.4 二维 Ising 模型存在相变的证明

从前面的章节, 我们已经知道, 由平均场理论得到 Ising 模型在有限温度存在有序到无序的相变, 与维数无关, 而严格解则表明一维 Ising 模型在有限温度不存在相变. 1936 年, Peierls 在不求解 Ising 模型的前提下, 论证了二维及以上的 Ising 模型存在相变.^① 这一节给出 Peierls 的论证. 这里给出的论证方式与 Peierls 的思路相同, 但细节略有不同. 此处的论证更容易把握和理解.

为了方便理解二维及以上的论证, 先来看一维情形. 在 $T = 0$ 时, 假定所有格点均有 $s_i = 1$, 现在, 保持链的两端的 $s = 1$, 温度 $T > 0$ 时, 会有某些 s_i 变为 -1 , 如果有一个 s_i 变为 -1 , 则需要 $4J$ 的能量, 此后, 与 s_i 相邻的格点上的 s 变为 -1 并不需要能量, 这就意味着, 产生一个任意长的自旋为负的线段只需要 $4J$ 能量. 代替考虑线段, 显然更合适的是考虑端点, 即一段自旋为负和一段自旋为正的交接点. 因为固定边界为正, 所以这样的端点数为偶数, 每个端点的能量是 $2J$. 产生 n 个端点的概率正比于

$$e^{-2\beta Jn}$$

$\beta = \frac{1}{kT}$. n 个端点, 在一维链上有 $\frac{N!}{n!(N-n)!}$ 种分布方式, 从而配分函数为

$$Z = \sum_{n, \text{even}} \frac{N!}{n!(N-n)!} e^{-2\beta Jn}$$

注意到 N 非常大, 所以只要取上式中最大的一项即可代表整个 Z , 取 Z 中一项, 求其极大. 显然计算其对数的极大要更为方便, 即求

$$-2\beta Jn + \ln \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

的极大. 利用斯特林公式表示阶乘, 对 n 求导数并令其为 0 得到

$$2\beta J + \ln \frac{n}{N-n} = 0$$

解得

$$\frac{n}{N} = \frac{1}{e^{2\beta J} + 1}$$

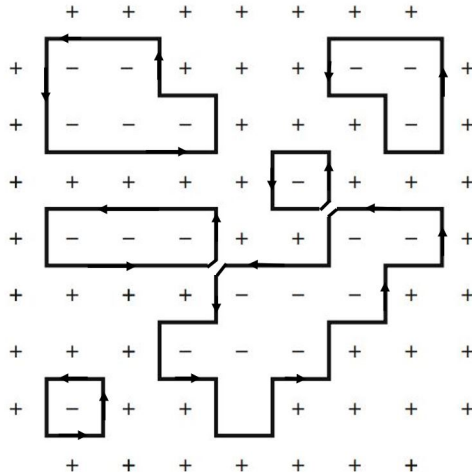
而这个 n 也就是平均的端点数. 因为 $\frac{n}{N}$ 有限, 两个端点之间的长度可以任意, 正负自旋的段的分布相同, 这就意味着在 N 很大时, 有相同数量的 s 分别具有 1 和 -1 , 从而 $\langle s \rangle = 0$.

现在考虑二维情形.^② 考虑一个 N 个格点的二维正方格子, 每个格点上自旋可以为正或为负, 在格子的边界上, 自旋固定为正. 如果不对边界的自旋做限制, 对于无外场的

^① Peierls, R. (1936). On Ising's model of ferromagnetism. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 32(3), 477-481.

^② R. B. Griffiths, Peierls Proof of Spontaneous Magnetization in a Two-Dimensional Ising Ferromagnet, *Phys. Rev.* 136, 2A, A437(1964)

Ising 模型, 则一定有 $\langle s \rangle = 0$, 这是因为 Ising 模型具有 $s_i \leftrightarrow -s_i$ 的对称性. 现在, 对于一个确定的位形, 设想在自旋异号的相邻格点之间划分割线, 则所有的自旋为负的格点一定都由这样的线段构成的闭合圈所包围. 为了确定起见, 我们规定划线的方向总是使得负的自旋在线的右边, 这样, 圈不会发生交叉. 如下图所示:



对于任何一个位形, 其磁化定义为

$$m = \frac{N_+ - N_-}{N} = 1 - 2\frac{N_-}{N}$$

若 m 对于所有位形的平均不为 0, 则表明有自发磁化. 另一方面, 在温度非常高时, N_+ 和 N_- 的平均值必相等, 所以, 如果在较低的温度 N_- 的平均值小于 $\frac{1}{2}N$, 则有自发磁化, 从而至少有一个临界温度存在, 在此温度自发磁化从非零变为零.

在上述构造下, 所有的自旋为负的格点都处于圈内, 对于一个长度为 L 的圈, 当圈为正方形时包含的格点数最多, 为 $L^2/16$ 个, 如果在整个晶格上所有可能构造出的长度为 L 的圈有 $M(L)$ 个, 对于这些可能的圈中的每一个, 系统的所有位形中, 有一部分满足圈的边界上外部格点的自旋全为正, 内部格点全为负的条件, 这些位形记为 B , 定义一个函数 $X_L(l)$, 如果一个给定的周长为 L 的圈 l 在给定的位形下属于 B , 则 $X_L(l) = 1$, 否则为 0. N_- 的平均值的上限可以估计如下, 考虑一个长度为 L 的圈, 其中最多可包含 $L^2/16$ 个格点, 所以圈内最多可以有 $L^2/16$ 个负自旋, 长度为 L 的圈的数目记为 $M(L)$, 在一个给定的位形下, 把 $X_L(l)$ 对所有周长为 L 的圈求和, 就得到了包含负自旋格点的周长为 L 的圈的数目, 乘以 $L^2/16$, 然后对所有可能的 L 求和, 就得到了这个位形下 N_- 的上限. 对于正方格子, $L \geq 4$ 且只能取偶数. (在上面的构造下, 也有可能圈内还有包含自旋为正的块的情形, 这里都记入负自旋格点了)

$$N_- < \sum_{L=4,6,\dots} \frac{L^2}{16} \sum_{l=1}^{M(L)} X_L(l)$$

上式对所有位形取平均, 就得到

$$\langle N_- \rangle < \sum_{L=4,6,\dots} \frac{L^2}{16} M(L) \langle X_L(l) \rangle$$

现在估计 $\langle X_L(l) \rangle$, 这个平均值的含义是, 给定了一个长为 L 的圈, 这个圈用 l 来代表, 对于系统的每一个自旋位形 i , 对应的能量记为 $E(i)$, 则在此位形下, $X_L(l)$ 可能为 1 (位形属于 B) 或 0, 于是

$$\langle X_L(l) \rangle = \frac{\sum_i' e^{-\beta E(i)}}{\sum_i e^{-\beta E(i)}}$$

分子上求和号的“'”是指对于所有的 B 位形求和, 分母则对所有可能的位形求和. 对于满足分子上的求和条件 (属于 B) 的每一个位形 C , 如果把圈内的所有自旋反号, 记为 C^* , 则 C^* 也是分母中的一个可能的位形, 反号的操作将把圈的边界上相反的 L 个自旋对变为相同, 每个自旋对的能量减少 $2J$, 于是

$$E_{C^*} = E_C - 2JL$$

现在, 如果对分母的求和中只保留那些 C^* 的位形, 则分母变小, 结果变大. 因为每个 C^* 对应于一个 C , 再注意到 C 和 C^* 的能量之间的关系, 就得到

$$\langle X_L(l) \rangle < e^{-2\beta JL}$$

$M(L)$ 是长度为 L 的圈的数目, 可以这样估计, 在格点任选一个点, 有 N 种方式 (忽略边界效应), 从这一点出发画圈, 有 4 个方向, 此后每次有 3 个可选方向, 这样就有 $N \times 4 \times 3^{L-1}$ 种可能, 这样估计, 显然是大大高估了, 为了能闭合, 在选定第一个点和方向后其后的方向不完全是自由的, 我们忽略掉这个限制, 另外, 圈上的每个点都可以选为起始点, 所以上面的估计应除以 L , 这样就得到

$$M(L) < \frac{4 \cdot 3^L}{3L}$$

这样就有

$$\langle N_- \rangle < \sum_{L=4,6,\dots} \frac{NL}{12} 3^L e^{-2\beta JL} = \frac{N}{6} \sum_{i=2}^{\infty} i 3^{2i} e^{-4\beta Ji} = \frac{N\kappa^4}{6} \frac{2 - \kappa^2}{(1 - \kappa^2)^2}$$

上式求和收敛的条件是 $\kappa = 3e^{-2J/kT} < 1$, 这在小的 T 时总可以满足. 由此得到

$$\langle m \rangle = 1 - 2 \frac{\langle N_- \rangle}{N} > 1 - \frac{N\kappa^4}{3} \frac{2 - \kappa^2}{(1 - \kappa^2)^2}$$

对于 $\kappa < \frac{1}{2}$, 得到 $\langle m \rangle > 0.46$. 这样, 就论证了在有限温度存在自发磁化.

对于三维 Ising 模型, 类似的论证也能得到同样的结论.

9.5 对偶变换与二维 Ising 模型的精确临界温度

1941 年 Kramers 和 Wannier^① 通过对偶变换求得了二维 Ising 模型的精确临界温度. 这一节介绍他们的工作, 下面的处理方式主要参照 Baxter 的书.

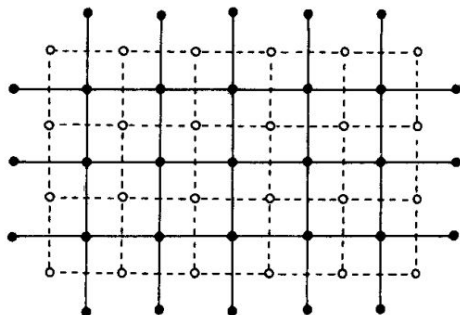


图 9.5.1: 正方格子 \mathcal{L} (实线和黑点) 和其对偶格点 \mathcal{L}_D (虚线和空心点).

考虑 9.5.1 所示正方格子 \mathcal{L} 上的 Ising 模型, 水平方向和竖直方向的相互作用分别为 $-J$ 和 $-J'$, 设外场为 0, 则其配分函数为

$$Z_N = \sum_{s_i = \pm 1} \exp \left[K \sum_{(i,j)} s_i s_j + L \sum_{(i,k)} s_i s_k \right] \quad (9.5.1)$$

方括号中的第一个求和遍及所有水平键, 第二个求和遍及所有竖直键.

$$K = \beta J = J/kT, \quad L = \beta J' = J'/kT \quad (9.5.2)$$

k 是 Boltzmann 常数.

Z_N 可以用两种相似的方式表示出来, 分别是低温形式和高温形式.

先看低温形式. 对于一个给定的自旋位形, 令 r 为水平相异近邻自旋对的数目, s 为竖直相异自旋对的数目, M 为格点的水平键的总数和竖直键的总数, 即 $N = M + \sqrt{N}$. 这样, 就有 $M - r$ 个相同近邻水平自旋对和 $M - s$ 个相同近邻竖直自旋对. (9.5.1) 中的求和项成为

$$\exp[K(M - 2r) + L(M - 2s)] \quad (9.5.3)$$

只与相异近邻自旋对的数目有关.

对偶格点定义如下: 对于任意二维格子 \mathcal{L} , 通过在其格子的每个面的中心放置格点而构成新的格点, 把这样构成的格点的近邻链接, 得到新的二维格子, 这个格子就定义为

^① H. A. Kramers, G. H. Wannier, Statistics of the Two-Dimensional Ferromagnet. Part I, II, Phys. Rev. 60, 252, 263 (1941)

格子 \mathcal{L} 的对偶格子 \mathcal{L}_D . 正方格子 \mathcal{L} 的对偶格子 \mathcal{L}_D 也是正方格子, 已在 9.5.1 画出, 其与 \mathcal{L} 仅仅是在水平和竖直方向移动了半个晶格常数.

我们即可以认为自旋处于格子 \mathcal{L} 的格点上, 也可以认为处于对偶格子 \mathcal{L}_D 的面心上, 给定一个位形, 可以把相异自旋对用 \mathcal{L}_D 上的连线表示: 如果相邻两个自旋相异, 则在这两个自旋之间的 \mathcal{L}_D 格子上画一条键. 对所有相异近邻自旋对均画上键, 就在 \mathcal{L}_D 画了 r 个水平键和 s 个竖直键, 与每个格点链接的键的数目一定是偶数, 这是因为包围每个 \mathcal{L}_D 上格点的四个面上的自旋, 一定经历偶数次变号, 所以, 由此格点发出的连线一定是偶数 (等于 0, 2 或 4), 这样以来, 分割相异近邻的键一定会连接起来, 构成多边形. 如 9.5.2 所示.

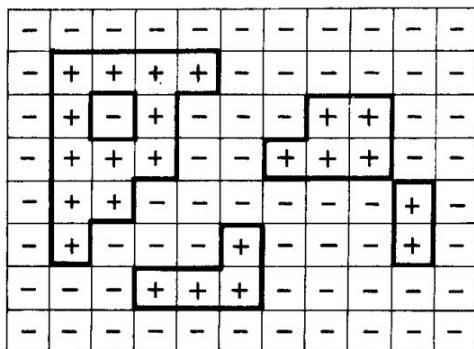


图 9.5.2: 位于正方格子 \mathcal{L}_D 面心上的一个自旋位形, 画出了分开 + 和 - 自旋的多边形.

显然, 这些多边形把格子的平面划分成自旋向上和自旋向下的区域. 这样的区域可以对应到两个自旋位形, 一个是另一个把所有自旋反号.

利用(9.5.3), 由(9.5.1) 表示的 Z_N 可以等价地写成

$$Z_N = 2 \exp[M(K + L)] \sum_P \exp(-2Lr - 2Ks) \quad (9.5.4)$$

求和遍及 \mathcal{L}_D 上所有的多边形. 因子 2 来自自旋反号.

式(9.5.4) 可以用来生成低温展开级数, 在低温极限下, K 和 L 是大数, 所以主导项来自 $r = s = 0$, 即完全没有多边形, 接下来是最小的多边形, 等等. 所以, 这样的表示称为低温表示, 但它本身完全是精确的, 对任何温度都适用.

再看高温形式:

因 s_i, s_j 只能取值 +1 或 -1, 则有如下恒等式:

$$\exp[K s_i s_j] = \cosh K + \sinh K s_i s_j \quad (9.5.5)$$

这个恒等式可以通过把方程两边做泰勒展开而证明. 利用此恒等式, (9.5.1) 可以写为:

$$Z_N = (\cosh K \cosh L)^M \sum_{\{s=\pm 1\}} \prod_{(i,j)} (1 + v s_i s_j) \prod_{(i,k)} (1 + w s_i s_k) \quad (9.5.6)$$

这里

$$v = \tanh K, \quad w = \tanh L \quad (9.5.7)$$

第一个乘积遍及 \mathcal{L} 的 M 个水平键; 第二个乘积遍及 M 个竖直键.

现在展开(9.5.6)的乘积, 展开后总共有 2^N 项. 其中任一项的形式为

$$v^r w^s s_1^{n_1} s_2^{n_2} s_3^{n_3} \dots \quad (9.5.8)$$

其中 n_i 为 \mathcal{L} 上第 i 个格点上的自旋 s_i 出现的次数. 现在对所有 $s_i = \pm 1$ 求和, 如果有任意一个 n_i 为奇数, 则对应的这一项为 0, 只有所有 n_i 为偶数的项才会留下来, 而对应的求和结果是 $v^r w^s 2^N$.

现在可以用图形来表示上述结果, 对于每一个非零项, 其中的每个 v 对应于 \mathcal{L} 上一个相邻水平格点对, 画一条连接这个相邻对的水平键, 每一个 w 对应一个竖直相邻对, 画一条连接这个相邻对的竖直键, 在求和前, 每个键的两端各有一个自旋, 求和后只有全为偶数个自旋的格点才留下, 所以这样画出来的图上, 每个格点必定与偶数条键相连 (即相连的键的数目是 0, 2, 或 4), 于是, 这些键一定连成一些多边形. 这样, 展开式的每一项对应于一个 \mathcal{L} 上的键图位形, 由一些多边形构成.

对这些键图位形进行分类, 则(9.5.6)可以写成

$$Z_N = 2^N (\cosh K \cosh L)^M \sum_P v^r w^s \quad (9.5.9)$$

求和遍及 \mathcal{L} 上所有的每个格点上有偶数条键的键图位形, 也即为 \mathcal{L} 上的多边形位形. 这样得到的就是配分函数的高温表示. 这是因为在高温极限下, v 和 w 都是小数, 主导项是没有多边形的项, 然后是最小的多边形等等. 由此可以构造高温展开级数. 同样, 这样的表示是完全精确的.

令 $kT\psi$ 为单位格点的自由能, 则

$$-\psi = \lim_{N \rightarrow \infty} N^{-1} \ln Z_N \quad (9.5.10)$$

由(9.5.1), ψ 是 K 和 L 的函数, 可以写为 $\psi(K, L)$. (9.5.4) 和 (9.5.9) 非常相似, 但不是全等, 因为第一个求和遍及 \mathcal{L}_D 上的多边形, 而第二个求和则遍及 \mathcal{L} 上的多边形. 对于有限的格子, \mathcal{L}_D 和 \mathcal{L} 在边界上有差别.

在热力学极限下, 边界的差异可以略去, 而且在热力学极限下 $M/N = 1$, 所以由 (9.5.4), (9.5.9) 和 (9.5.10) 得到

$$-\psi(K, L) = K + L + \Phi(e^{-2L}, e^{-2K}), \quad (9.5.11)$$

$$-\psi(K, L) = \ln[2 \cosh K \cosh L] + \Phi(v, w) \quad (9.5.12)$$

其中

$$\Phi(v, w) = \lim_{N \rightarrow \infty} N^{-1} \ln \left\{ \sum_P v^r w^s \right\} \quad (9.5.13)$$

把(9.5.12)中的 K, L 换为 K^*, L^* , 其中

$$\tanh K^* = e^{-2L}, \quad \tanh L^* = e^{-2K}, \quad (9.5.14)$$

则(9.5.12) 成为

$$-\psi(K^*, L^*) = \ln[2 \cosh K^* \cosh L^*] + \Phi(e^{-2L}, e^{-2K})$$

与(9.5.11)联立, 消去函数 Φ , 得到

$$\psi(K^*, L^*) = K + L + \psi(K, L) - \ln[2 \cosh K^* \cosh L^*]. \quad (9.5.15)$$

大的 K, L 对应小的 K^*, L^* . 因此(9.5.15) 联系了高温和低温的自由能, 称为对偶关系. 它可以写成更为对称的形式:

$$\begin{aligned} \sinh 2K^* \sinh 2L &= 1, \quad \sinh 2L^* \sinh 2K = 1, \\ \psi(K^*, L^*) &= \psi(K, L) + \frac{1}{2} \ln(\sinh 2K \sinh 2L). \end{aligned} \quad (9.5.16)$$

现在, 可以由此关系得到临界点的位置了. 首先考虑各向同性的情形, 即 $J = J'$, 即 $K = L$ 和 $K^* = L^*$. 此时, 对偶关系简化为

$$\begin{aligned} \sinh 2K^* \sinh 2K &= 1, \\ \psi(K^*) &= \psi(K) + \ln(\sinh 2K). \end{aligned} \quad (9.5.17)$$

在临界点, 自由能不解析, 从而 ψ 不是 T (亦即 K) 的解析函数. 假定奇异点在 K_c , 则由(9.5.17) 可知 ψ 在 $K^* = K_c^*$ 也不解析. 这一般对应于一个不同的 K , 也就是说可以有两个临界点. 现在, 假定只有一个临界点, 那么这只能在 $K_c^* = K_c$ 时发生, 此时, (9.5.17)右边第二项必须为 0, 即 K_c 由下式给出

$$\sinh 2K_c = 1, \quad K_c = 0.44068679 \dots \quad (9.5.18)$$

对于各向异性的情形, 对偶关系 $(K, L) \rightarrow (K^*, L^*)$ 把 9.5.3 中的区域 I 映射到区域 II, 区域 II 映射到区域 I, 并保持 AB 曲线上的点不变. 这样, 如果在区域 I 内有一条临界点的线, 则区域 II 也一定有一条对应的线. 如果假定只有一条临界点的线, 那么这条线只能是曲线 AB , 其方程是

$$\sinh 2K \sinh 2L = 1. \quad (9.5.19)$$

三年后 Onsager 的精确解确认了(9.5.19) 从而也确认了(9.5.18)的结果.

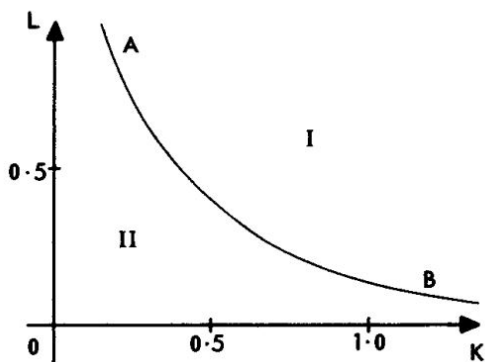


图 9.5.3: (9.5.16)的映射交换区域 I 和区域 II, 保持由 $\sinh 2K \sinh 2L = 1$ 确定的曲线 AB 不变.

除了最简单的正方格子外, 三角格子和蜂窝状格子互为对偶格子, 如 9.5.4 所示.

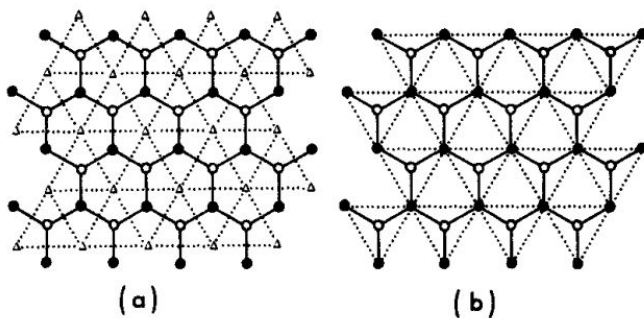


图 9.5.4: 蜂窝格子 (实线) 和与其相联系的三角格子 (点线). (a) 对偶格子, (b) 星-三角变换.

通过对偶变换和星-三角变换, 能够得到三角格子和蜂窝格子的 Ising 配分函数之间的关系, 并由此得到这两种格子的临界温度. 有兴趣了解的同学可以参考相关文献, 例如 Baxter, Exactly Solved Models in Statistical mechanics.

9.6 配分函数的高温展开

如何通过统计物理计算临界指数, 理解连续相变的物理, 这是一个长期被研究的问题. 平均场理论给出的结果与实验值在定量上不符合, 但要超出平均场, 又非常困难. 在相当长一段时间, 一些统计物理的学者利用微扰展开的思路来研究这一问题, 并且获得

了非常好的结果. 这一节简单介绍高温展开方法及其利用高温展开级数获得临界行为的办法. 这一类方法在物理学的其他领域也有重要应用.

考虑 $h = 0$ 的二维 Ising 模型,

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j$$

$h \neq 0$ 的情形比较复杂. 令 $K = \beta J$, 则

$$Z_N = \sum_{\{s_i = \pm 1\}} \prod_{\langle ij \rangle} (\cosh K + s_i s_j \sinh K) = 2^N (\cosh K)^{2M} \sum_{\{s_i = \pm 1\}} \prod_{\langle ij \rangle} (1 + v s_i s_j).$$

这是(9.5.6)中 $J = J'$ 的特殊情况. 把上式展开:

$$Z_N = (\cosh K)^{2M} \sum_{\{s_i = \pm 1\}} (1 + v \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j + v^2 \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\langle kl \rangle} s_i s_j s_k s_l + \cdots)$$

只有所有 s_i 为偶次方时不为零, 对 $s_i = \pm 1$ 的求和才不为 0, 即

$$\sum_{s_i = \pm 1} s_i^{2n+1} = 0; \quad \sum_{s_i = \pm 1} s_i^{2n} = 2; \quad \sum_{\{s_i = \pm 1\}} 1 = 2^N$$

于是,

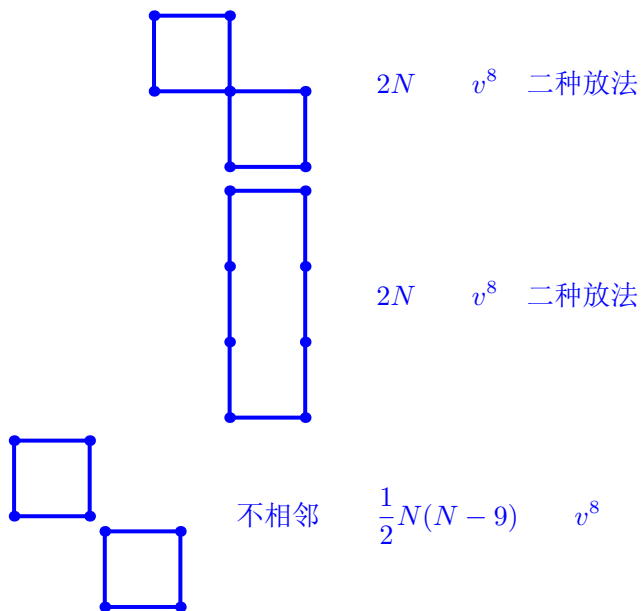
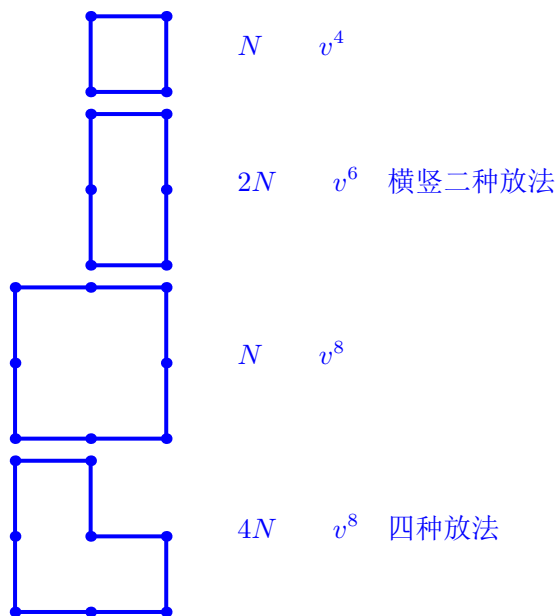
$$Z_N = (\cosh K)^S 2^N \sum_{r=0}^{\infty} g(r) v^r. \quad (9.6.1)$$

用图表示式中各项, 每条线贡献一个 v , 只考虑满足偶数条件即每个点有偶数条线相连的图. 由此可知, (9.6.1)中的所有的项对应于所有的闭合图, 其中 $g(r)$ 为 r 条边的闭和图的数目.

计算(9.6.1)中各项系数的问题现在变成数图问题, 即找出各界闭合图的数目的问题. 数图问题分两个方面, 一是对于给定的 r , 找出所有 r 条边的闭合图, 这些图可以是相连的, 也可以不相连, 即由若干个分开的部分构成; 二是对于每一种图, 放在格子上的方式数. 在 1940 和 1950 年代, 有大量的关于数图的研究, 得到了一些重要结果, 相关的理论和算法在 Domb 和 Green 所编的 Phase Transitions and Critical Phenomena 的第三卷有详细介绍, 这里一二维正方格子为例, 演示最低阶的计算.

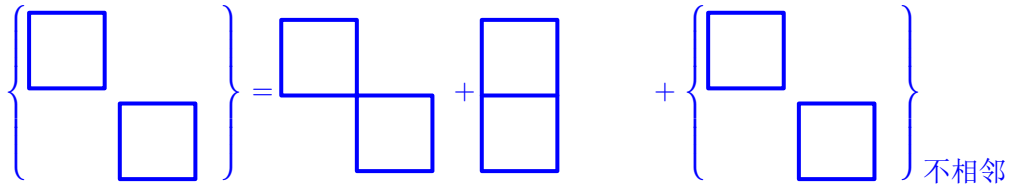
最低阶的闭合图是边长为 4 的正方形, 其次是边长为 6 的长方形, 接下来是边长为 8 的图, 有 5 类, 其中有 4 类是连接图, 一类是由两个边长为 4 的正方形构成的非连接图.

每个图个放置方法数由下式给出.



不相连图在格子上的放法数可以这样计算. 忽略不相连的限制, 求出两个正方形在格点

上的放置方式数,再扣除相连部分的放置数.



$$\frac{N(N-1)}{2} = 2N + 2N + ?$$

$$? = \frac{1}{2}(N^2 - 9N)$$

于是:

$$Z_N = 2^N (\cos K)^S \left\{ 1 + Nv^4 + 2Nv^6 + \frac{1}{2}N(N+9)v^8 + \dots \right\}$$

对二维,现在能数到大约 40 边图以上,前几阶可用手算,后面的须用计算机,60 年开始用计算机数图.

例如三维简单立方格子的磁化率 $\chi = \sum_i \langle s_0 s_i \rangle_c = 1 + \sum_{r=1}^{\infty} a_r v^r$ 的展开式是 (P. Butera and M. Comi, A library of extended high-temperature expansions of basic observables for the spin-S Ising models on two- and three-dimensional lattices, arxiv.org/abs/hep-lat/0204007v1)

$$\begin{aligned} \chi^{sc}(v) = & 1 + 6v + 30v^2 + 150v^3 + 726v^4 + 3510v^5 + 16710v^6 + 79494v^7 + 375174v^8 + 1769686v^9 \\ & + 8306862v^{10} + 38975286v^{11} + 182265822v^{12} + 852063558v^{13} + 3973784886v^{14} \\ & + 18527532310v^{15} + 86228667894v^{16} + 401225368086v^{17} + 1864308847838v^{18} \\ & + 8660961643254v^{19} + 40190947325670v^{20} + 186475398518726v^{21} \\ & + 864404776466406v^{22} + 4006394107568934v^{23} + \dots \end{aligned} \quad (9.6.2)$$

这样的级数,看起来是发散的,怎样从这样的级数中求得有用的数值,特别是临界点的数据?实际上,这种发散级数包含了被展开的函数的很多信息,这些信息由级数的系数给出,我们需要寻找合适的方法把这些信息提取出来.关于发散级数的处理,有很多研究,这样仅仅介绍一种常用的方法,即 Padè 近似.我们用一个非常简单的已知精确结果的问题来演示这个方法.

例子:

$$I(z) = \int_0^{\infty} \frac{e^{-t}}{1+zt} dt$$

原函数求不出来.

数值方法可以计算出积分值:

$$I(1) = 0.596347\dots$$

现在用分部积分法求一个级数.

$$\begin{aligned} I(z) &= -\frac{e^{-t}}{1+zt}\Big|_0^\infty - z \int_0^\infty \frac{e^{-t} dt}{(1+zt)^2} \\ &= 1 + z \frac{e^{-t}}{(1+zt)^2}\Big|_0^\infty - 2z^2 \int_0^\infty \frac{e^{-t}}{(1+zt)^3} \\ &= \dots \\ &= 1 - 1!z + 2!z^2 - 3!z^3 + 4!z^4 - 5!z^5 + \dots \end{aligned}$$

显然, 上述级数的收敛半径为 0.

请利用前 11 项, 算 $I(1)$, 这不是一个失去理智的要求.

令:

$$I(z) = \frac{a_0 + a_1z + a_2z^2 + a_3z^3 + a_4z^4 + a_5z^5}{1 + b_1z + b_2z^2 + b_3z^3 + b_4z^4 + b_5z^5}$$

11 个已知系数, 可定 11 个 a_i, b_i , 令 $z = 1$ 得到 $I(1) = 0.597383$. 误差小于千分之一.

回到高温展开级数, 级数的收敛半径由函数在复平面上的奇点确定, 相变点是实轴上的奇点. 所以, 在最好的情况下, 对应于收敛半径的奇点在实轴上, 此时的相变点由级数开始发散确定; 但一般的情况是, 与收敛半径对应的是非物理奇点, 此时, 级数的发散与相变没有任何关系. 所以, 必须闯到收敛圆外面去, 找到物理奇点, 以研究相变.

前面演示的 Padè 近似, 就是一个有效的方法. 还有其它方法, 请参看前述 Domb 和 Green 书中 D.S.Gaunt, Guff Mann 的文章.

这里给出一个简单的数据处理过程. 对高温级数, $f(v) = \sum_r a_r v^r$

假定 $v \rightarrow v_c^-$ 时

$$f(v) \simeq \left(1 - \frac{v}{v_c}\right)^{-\lambda} A(v)$$

$A(v)$ 在 v_c 解析, 则,

$$\begin{aligned} f(v) &\simeq A\left(1 - \frac{v}{v_c}\right)^{-\lambda} \left(1 + O\left(1 - \frac{v}{v_c}\right)\right) \\ D(v) &\equiv \frac{d}{dv} \ln f(v) \simeq \frac{-\lambda}{v - v_c} [1 + O(v - v_c)] \end{aligned}$$

于是 $D(v)$ 的 Pole(极点) 为 v_c , 其留数为 λ , 做法, 把 $f(v) = \sum a_\gamma v^\gamma$ 化为: $D(v) = \sum a_\gamma v^\gamma$, 对 $D(v)$ 做 Padè 近似,

$$D(v) = \frac{P(v)}{Q(v)}$$

$Q(v) = 0$ 的根给出 v_c , 而

$$\lim_{v \rightarrow v_c} \frac{(v - v_c)P(v)}{Q(v)} = -\lambda$$

这样, 就可以由高温级数得到临界温度和临界指数.

我们用上面描述的方法处理由(9.6.2)给出的级数. 经过简单但略为繁琐的代数计算(利用计算机代数, 则可以直接得到结果), 得到

$$\begin{aligned}
 D(v) = & 6 + 24v + 126v^2 + 528v^3 + 2646v^4 + 11160v^5 + 54942v^6 + 236448v^7 + 1147590v^8 \\
 & + 4997304v^9 + 24016878v^{10} + 105409872v^{11} + 503177382v^{12} + 2221205976v^{13} \\
 & + 10550588046v^{14} + 46779283008v^{15} + 221344824198v^{16} + 984810774456v^{17} \\
 & + 4645471739406v^{18} + 20726801667408v^{19} + 97524764573334v^{20} \\
 & + 436137683145144v^{21} + 2047836611612718v^{22}
 \end{aligned} \tag{9.6.3}$$

取上式到 v^9 次方, 得到的几个 Pade 近似结果如下(这些结果通过计算机代数系统可以方便得到, 如果用手算, 则计算量较大.)

$$D_{4,5}(v) = \frac{6 - \frac{14766v}{7361} - \frac{139578v^2}{7361} + \frac{896658v^3}{7361} - \frac{2670624v^4}{7361}}{1 - \frac{31905v}{7361} - \frac{50224v^2}{7361} + \frac{372576v^3}{7361} - \frac{1319265v^4}{7361} + \frac{2251321v^5}{7361}}$$

这里, 下标 4,5 表示 Pade 近似的分子和分母的多项式的最高次幂. 求上式分母为 0 的根, 得到两个正实根 0.2183 和 0.4052, 对于根 0.2183, 求得 $\lambda = 1.256$.

$$D_{5,4} = \frac{6 + \frac{7302859v}{399967} + \frac{11314024v^2}{399967} + \frac{57248328v^3}{399967} + \frac{10554120v^4}{399967} + \frac{18010568v^5}{399967}}{1 - \frac{2296349v}{2399802} - \frac{4982737v^2}{399967} + \frac{4624923v^3}{799934} - \frac{136677032v^4}{1199901}}$$

令分母为 0 得到一个正实根 0.2182, 对应的 $\lambda = 1.252$. 由上述二个结果, 我们推断 $v_c = 0.2182$, $\lambda = 1.254$.

对于完整的级数, 得到的结果是(第一列的 m, n 表示使用 $D_{m,n}$):

m, n	v_c	λ
10, 12	0.218108	1.2460
11, 11	0.218107	1.2458
12, 10	0.218106	1.2456

由此推断, $v_c = 0.218107$, $\lambda = 1.246$. 我们处理的是磁化率的数据, 因此, 这里的 λ 就是临界指数 γ . 目前, Monte Carlo 计算得到的三维简立方格子上 Ising 模型最好的临界温度结果是 $K_c = 0.221654626(5)$, $\gamma = 1.23708(33)$ (Alan M. Ferrenberg, Jiahao Xu, and David P. Landau, Phys. Rev. E 97, 043301 - April 2018), 其中括号内的数字是最后一位的误差. 该结果对应的 $v_c = \tanh K_c = 0.218094552$, 这里基于高温级数的最简单处理得到的临界温度的结果与其符合到 4 位有效数字, 临界指数符合到三位有效数字.

对于三维 Ising 模型, 用高温展开求得的临界指数如下(此数据为 1970 年代初的数

据，不是最新数据），

$$\beta \simeq 0.312 \pm 0.002$$

$$\gamma \simeq 1.250 \pm 0.003$$

$$\alpha = 0.125 \pm 0.020$$

$$\nu = 0.638 \pm 0.002$$

$$\eta = 0 \pm 0.006$$

这些数据与实验符合很好，在后来发展的重正化群理论中，也证明这些数据是正确的结果。

9.7 范氏气体及其气液两相的转变和临界现象

在7.5中，我们讨论了范氏方程的气液相变，这一节讨论其临界现象。

利用临界压强，临界温度和临界体积分别作为压强，温度和体积的单位，Van der Waals 方程可以写成如下约化形式

$$\left(P + \frac{3}{v^2}\right)(3v - 1) = 8T \quad (9.7.1)$$

这个方程表明，所有满足 Van der Waals 方程的物质，如果约化量表示其物态方程，则具有相同的物态方程，且由(9.7.1)给出。实验上发现，大部分物质的物态方程，在用约化量表示时，确实很好地用一个物态方程来表示。但其具体形式与 Van der Waals 方程有偏差。图9.7.1画出了几种物质的约化物态方程。

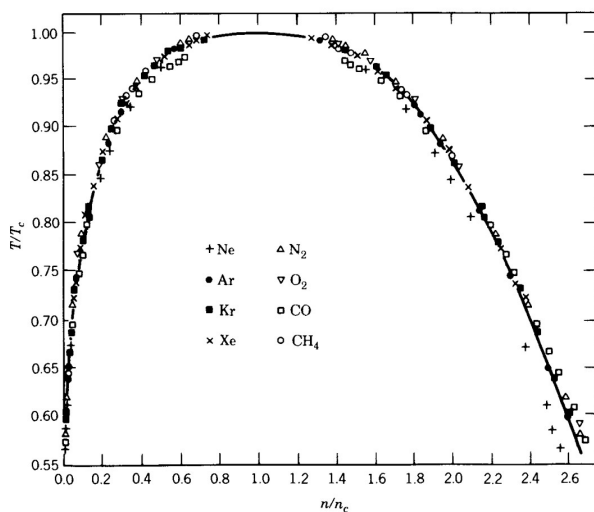


图 9.7.1: 8 种物质在气液共存区域的约化物态方程， n 密度

在临界点附近, 令: $t = T - 1$, $\tilde{v} = v - 1$, $\tilde{p} = P - 1$, 把方程(9.7.1)的 P , V 和 T 代换为 \tilde{p} , \tilde{v} 和 t , 并把 \tilde{p} 对 t 和 \tilde{v} 展开, 物态方程成为

$$\tilde{p} = 4t - 6t\tilde{v} - \frac{3}{2}\tilde{v}^3$$

我们略去了 \tilde{v}^4 及以上的项. 后面会看到, $t\tilde{v}^2$ 的项比 \tilde{v}^3 的幂次要高, 也略去了. 图9.7.2画出了 $t = 0.02$ 和 $t = -0.02$ 时, $p - 4t$ 与 v 的关系

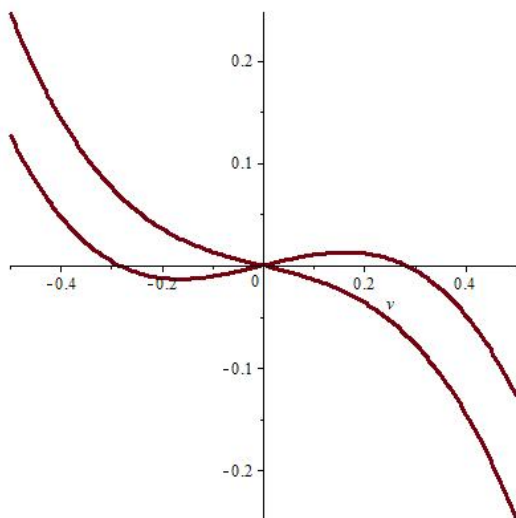


图 9.7.2:

\tilde{p} 对 \tilde{v} 的导数为

$$\left(\frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{v}}\right)_t = -6t - \frac{9}{2}\tilde{v}^2$$

当 $t \geq 0$ 时, $\left(\frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{v}}\right)_t \leq 0$, 没有相变发生; 当 $t < 0$ 时, 在 $\tilde{v}^2 < -\frac{4}{3}t$ 的一段, $\left(\frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{v}}\right)_t > 0$, 系统不稳定, 将有相变发生. 相变的条件是两相的温度相同, 压强相同, 化学势相同. 沿等温线, 化学势相同对应于等面积法则, 注意到 $\tilde{p} - 4t$ 是 \tilde{v} 的奇函数, 等面积法则结合等压条件就成为 $\tilde{p} - 4t = 0$, 即

$$\tilde{p} - 4t = -6t\tilde{v}_\alpha - \frac{3}{2}\tilde{v}_\alpha^3 = -6t\tilde{v}_\beta - \frac{3}{2}\tilde{v}_\beta^3 = 0$$

式中 v_α 和 v_β 是 $\alpha\beta$ 两相共存时 α 相和 β 相的摩尔体积. 设 $v_\alpha < v_\beta$, 由此得到

$$\tilde{v}_\beta = -\tilde{v}_\alpha = \sqrt{-4t}$$

两相的摩尔体积之差:

$$\delta\tilde{v} = \tilde{v}_\beta - \tilde{v}_\alpha = 4\sqrt{-t}$$

我们看到, 当 $t < 0$ 时, 气液两相共存, 其密度差为

$$\delta\rho \propto \frac{1}{1+\tilde{v}_\alpha} - \frac{1}{1+\tilde{v}_\beta} \propto \tilde{v}_\beta - \tilde{v}_\alpha = 4\sqrt{-t}$$

当 $t \geq 0$ 时, 气相和液相的区别消失, 称为流体相. 从共存相到流体相, 密度差连续的变为 0, 其趋于零的方式与 $t^{1/2}$ 成正比. 因为 $\tilde{v} \sim t^{1/2}$, 所以 $t\tilde{v}^2 \sim \tilde{v}^4$, 因此可以在前面的展开式中忽略.

在临界点附近, 压缩率 $K_T \sim \left(\frac{\partial\tilde{v}}{\partial\tilde{p}}\right)$, 当 $t < 0$ 时

$$K_T \sim \frac{1}{-6t - \frac{9}{2}\tilde{v}^2} = -\frac{1}{12t}$$

当 $t > 0$ 时, 只有一个相, 沿着等体积线, 有

$$K_T \sim \frac{1}{6t}$$

在临界点, $t = 0$,

$$\tilde{p} = -\frac{3}{2}\tilde{v}^3$$

仅仅由物态方程不能得到比热. 由已经得到的结果, 我们发现, 在 $t \rightarrow 0$ 时, 压缩率的发散行为 $\sim t^{-1}$, 密度差以 $t^{1/2}$ 的方式趋于 0, 而在 $t = 0$ 时, 压强与密度差的关系是 $p \sim \delta\rho^3$. ($\delta\rho \sim \delta\tilde{v} = 2\tilde{v}_\beta$)

9.8 二类相变的朗道唯象理论

1936 年, 朗道建立了一个描述相变的一般理论. 首先, 朗道认为, 对于连续相变, 其表征参量为序参量 η , 它是系统有序程度的量度, 随具体研究的体系不同而不同, 例如, 对于磁系统, 在高温相 (顺磁), 微观磁矩的平均值为 0, 即:

$$\langle \mathbf{S} \rangle = 0$$

一切方向都是等价的, 在低温铁磁相, 微观磁矩的平均不再是零, 这就是自发磁化强度 m .

$$m = \langle \mathbf{S} \rangle \neq 0$$

它选出了一个特殊方向, 破坏了各向同性.

连续相变的共同特征是系统的对称性降低, 有序度变高, 标志有序的序参量不为 0, 这是一种对称性的破缺, 而且这种破缺是自发的.

从统计的角度看, 我们出发的哈密顿有一定的对称性, 满足某个对称群, 例如旋转不变性 $O(3)$ 等等. 但物理结果或其物理性质在临界点以下不具有此对称性, 而是发生了破缺. 当然, 这种破缺是对具体的物性而言, 对称性实际上通过别的方式保留了下来, 这表现为序参量的方向是任意的, 可以是任一个方向, 但一旦选出, 就不再变了. 一般用 η 标志系统的序参量.

如铁磁- 顺磁相变, 对应的序参量是自发磁化, $\eta = m$; 对于气- 液临界点, 序参量是液体和气体的密度差, $\eta = \Delta\rho$; 对于超导、超流相变, 序参量是其宏观波函数 (或称为能隙函数) ψ 等等.

序参量随所取系统而异, 内部自由度 n , 即序参量的分量数目也有多有少, 如单轴各向异性铁磁体, $n = 1$, 各向同性铁磁体, $n = 3$, 平面各向同性铁磁体, $n = 2$, 超导 $n = 2$ (模, 相角). 高分子溶液的相变也可以归入这个框架, 对应的 $n = 0$. 序参量需根据具体系统来确定, 但一旦找到了序参量, 便可统一的处理问题. 这就是朗道的相变理论.

假定临界点附近, 序参量是系统的内参量, 自由能是序参量的解析函数, 给定与序参量耦合的外场, 由于序参量是小量, 可以展开为泰勒级数

$$F(T, \eta) = F_0 + \frac{1}{2}A(T)\eta^2 + \frac{1}{4}C(T)\eta^4 + \dots$$

这里考虑到系统具有对序参量的反演对称性, 奇次方不出现. 如果没有反演对称性, 则有奇次项. 由热力学稳定性, 要求 $c > 0$. 这里, 给定的是外场, 以 h 表示, 序参量 η 是内参量, 在给定 T 和 h 的情况下, 序参量 η 的值将调整到使得吉布斯自由能 $G(T, h)$ 取极小, 这里

$$G(T, h) = F(T, \eta) - \eta h$$

在临界点, $T = T_C, h = 0$

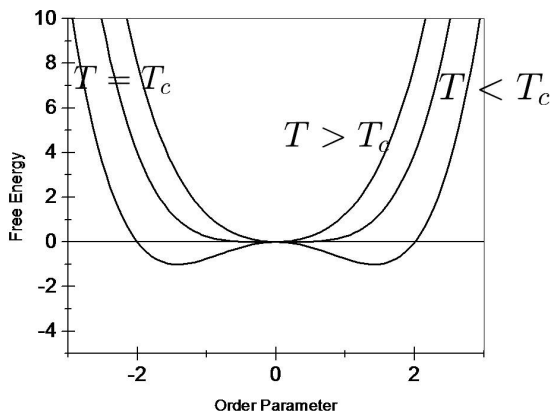
$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial \eta} &= A\eta + C\eta^3 = 0 \\ \frac{\partial^2 G}{\partial \eta^2} &= A + 3C\eta^2 = 0 \\ \frac{\partial^3 G}{\partial \eta^3} &= 6C\eta = 0 \\ \frac{\partial^4 G}{\partial \eta^4} &= 6C > 0 \end{aligned}$$

当 $T = T_C$ 时, 有 $C > 0$, 序参量 $\eta = 0, A = 0$. 当 $T > T_C$ 时, $\eta \equiv 0$, 为无序相, 而 $\frac{\partial^2 G}{\partial \eta^2} = A > 0$, 以满足 G 的极小条件. 而 $T < T_C$ 时, $\eta^2 = -\frac{A}{C}, \frac{\partial^2 G}{\partial \eta^2} = -2A > 0$, 即 $A < 0$, 如果假设 $A(T)$ 在 T_C 附近解析, 则把 $A(T)$ 在 T_C 展开, 得到 $A(T) = a(T - T_C) = a_0 t$, 其中 $a > 0$; 同样, 假设 C 在 $T = T_C$ 解析, 因 C 在 T_C 附近必须恒大于零, 只需要保留常数

项 $c > 0$. 于是,

$$F = F_0 + \frac{1}{2}at\eta^2 + \frac{1}{4}c\eta^4 + \dots$$

其曲线如下图:



η 的平衡值由吉布斯自由能极小来确定.

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial \eta} &= 0 \\ at\eta + c\eta^3 - h &= 0 \end{aligned}$$

当 $h = 0$ 时, 方程的解为

$$\eta = 0, \quad \text{和} \quad \eta = \pm\sqrt{a/c}\sqrt{-t} = \pm m(-t)^{1/2}$$

二阶导数

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \eta^2} = at + 3c\eta^2$$

对于二个解给出

$$\begin{aligned} \eta = 0, \quad \frac{\partial^2 G}{\partial \eta^2} &= at \\ \eta = \pm m(-t)^{1/2}, \quad \frac{\partial^2 G}{\partial \eta^2} &= at - 3at = -2at \end{aligned}$$

$t > 0$ 时, $\eta = 0$ 稳定, $t < 0$ 时, $\eta = \pm m(-t)^{1/2}$ 稳定.

$\eta = \pm m(-t)^{1/2}$ 的正负号随机决定, 正是在这一点上, 系统保持了其对称性. 这样, 在零场下, 当 $t > 0$ 时, $G(T, 0) = F_0$, 当 $T < T_c$ 时,

$$G(T, 0) = F_0 - \frac{1}{4} \frac{a^2}{c} t^2$$

有外场时, (h 为对偶场)

$$G(T, \eta) = F^0 + \frac{1}{2}at\eta^2 + \frac{1}{4}c\eta^4 - h\eta$$

于是由 $\frac{\partial G}{\partial \eta} = 0$, 得到

$$at\eta + c\eta^3 = h$$

在 $T = T_C$ 时,

$$h = c\eta^3$$

磁化率

$$\chi = \frac{\partial \eta}{\partial h} = \left(\frac{\partial h}{\partial \eta} \right)^{-1} = \frac{1}{at + 3c\eta^2} = \begin{cases} \frac{1}{at} & t > 0 \\ \frac{1}{-2at} & t < 0 \end{cases}$$

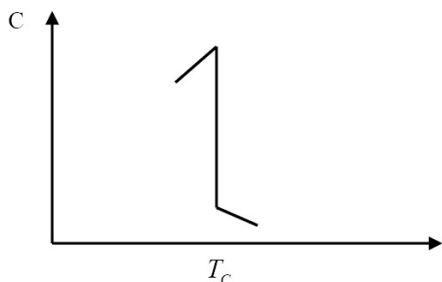
再看比热, 在零场下, $t > 0$ 时, $\eta = 0$

$$c_h = -T \frac{\partial^2 F^0}{\partial T^2} = c^0$$

当 $t < 0$ 时, $\eta = \pm m(-t)^{1/2}$,

$$c_h = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = c^0 + \frac{a^2}{2c}T$$

在 $T \rightarrow T_C$ 时, 比热有跳跃 $\frac{a^2}{2c}T_c$.



我们看到, 平均场理论是凑出来的, 结论已经包含于出发点之中, 但对唯象理论来说, 其特点就是从少数假定出发, 得出大量的结果. 朗道的二级相变理论正是如此.

9.9 相关涨落和关联长度

我们已经看到, 在连续相变的临界点, 热力学函数呈现奇异性, 表现为比热, 磁化率等热力学量在临界点趋于无穷, 或有限跃变等等, 这是二类相变的普遍特征. 此外, 在临界点还观测到很强的涨落, 如气液相变临界乳光等等, 这种非常大的涨落, 反映原体系内部进行某种调整, 孕育着新相的出现.

首先介绍涨落的平均场理论, 并引出有关概念, 指出其应用范围. 粒子的数密度定义为

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$$

式中的求和遍及所有粒子, \mathbf{r}_i 为第 i 个粒子的位置矢量.

定义, 密度关联函数为

$$C(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \langle (n(\mathbf{r}) - \langle n(\mathbf{r}) \rangle)(n(\mathbf{r}') - \langle n(\mathbf{r}') \rangle) \rangle$$

$\langle n(\mathbf{r}) \rangle$ 为 \mathbf{r} 点粒子的平均数密度, $n(\mathbf{r}) - \langle n(\mathbf{r}) \rangle$ 代表 \mathbf{r} 点的数密度对其平均值的偏离值. $n(\mathbf{r})$ 是随机变量, $\langle n(\mathbf{r}) - \langle n(\mathbf{r}) \rangle \rangle = 0$, 当 $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ 时, $C(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = \langle (n(\mathbf{r}) - \langle n(\mathbf{r}) \rangle)^2 \rangle$ 代表 \mathbf{r} 点的局域密度涨落, 若不同点的涨落相互独立, 则当 $\mathbf{r} \neq \mathbf{r}'$ 时, $C(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 0$. 若 $C(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \neq 0$, 则不同点的涨落存在着关联.

考虑均匀流体, $\langle n(\mathbf{r}) \rangle = \text{const.}$, $C(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ 只是 $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ 的函数, $C(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = C(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$, 简记为: $C(r) = \langle (n(\mathbf{r}) - \langle n \rangle)(n(0) - \langle n \rangle) \rangle$

记

$$\delta n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) - \langle n \rangle$$

把 $\delta n(\mathbf{r})$ 做傅里叶展开

$$\begin{aligned} \delta n(\mathbf{r}) &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \\ n_{\mathbf{p}} &= \int \delta n(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \end{aligned}$$

因 $\delta n(\mathbf{r})$ 是实数, 有 $n_{\mathbf{p}} = n_{-\mathbf{p}}^*$, 密度涨落的傅里叶分量的平均值为

$$\begin{aligned} \langle |n_{\mathbf{p}}|^2 \rangle &= \iint d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \langle \delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}') \rangle e^{-i\mathbf{p}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \\ &= \int d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{R} C(R) e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}} = VC(\mathbf{p}) \end{aligned}$$

其中 $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$.

$$C(\mathbf{p}) = \int d^3\mathbf{R} C(R) e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}}$$

$C(\mathbf{p})$ 为关联函数的副氏分量.

$$C(\mathbf{R}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p}} C(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}}$$

上述关系是严格的, 对其它量, 亦可定义关联函数. 下面计算关联函数. 计算前, 先看看关联函数的意义及其与有关物理量的联系.

复习一下热力学涨落理论, 一般分布.

$$W = ce^{\Delta S_t/k}$$

S_t 为一组参量 A_1, A_2, \dots, A_s 取一组特定值时的熵.

$$\Delta S_t = S_t - S_E$$

S_E 是平衡熵.

现在求 ΔS_t , 对于一个子系统来讲, 子系统外的部分为媒质, 于是:

$$\Delta S_t = \Delta S_0 + \Delta S$$

下标 0 标志媒质, 现求 ΔS_0

若子系统内能改变 ΔU , 来源于媒质传热及做功, 则

$$\Delta U = -T_0\Delta S_0 + P_0\Delta V_0 - \mu_0\Delta n_0$$

等温等容等粒子数.

$$\Delta V_0 = -\Delta V$$

$$\Delta U = -T_0\Delta S_0 - P_0\Delta V$$

$$\Delta S_0 = -\frac{1}{T_0}\Delta U + \frac{P_0}{T_0}\Delta V$$

$$\Delta S_t = \Delta S_0 + \Delta S = -\frac{1}{T_0}\Delta U + \frac{P_0}{T_0}\Delta V + \Delta S$$

$$= -\frac{1}{T_0}\Delta(U + P_0V - T_0S)$$

$$\Delta S_t = -\frac{1}{T}\Delta F$$

等温等压, $T = T_0, P = P_0$

$$\Delta S_t = -\frac{1}{T}\Delta(U + PV - TS) = -\frac{1}{T}\Delta G$$

从而等温等容时,

$$W \propto e^{-\Delta F/kT}$$

等温等压时

$$W \propto e^{-\Delta G/kT}$$

这里的 $\Delta F, \Delta G$ 为对应条件下因系统内部的涨落导致的对于平衡态的偏离值. 因平衡时对应的自由能是极小, 所以必有 $\Delta F > 0, \Delta G > 0$. 考虑等温等容的情形

$$\Delta F = F - F_0 = \int (f - f_0)d^3r$$

F_0 和 f_0 分别表示平衡态的自由能和自由能密度. ΔF 是 $\{\delta n(\mathbf{r})\}$ 的泛函, f_0 与位置无关, f 通过 $n(\mathbf{r})$ 而随机变化.

$$C(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = A \int [D\delta n] \delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}') e^{-\Delta F/kT} \quad (9.9.1)$$

假定涨落是小量, 则

$$\Delta f = f - f_0 = \frac{a}{2} \delta n^2 + \frac{b}{2} (\nabla n)^2$$

a, b 只是温度的函数, 且

$$a = \frac{\partial^2 f}{\partial n^2} > 0$$

在临界点: $a = 0$, a 在 T_C 上下不必相同, 由朗道相变理论, $a = a_{\pm}|t|$, $t = \frac{T-T_c}{T_c}$ 为温度相对于临界点的偏移. 这样, 两个参数为

$$a = a_{\pm}|t|, \quad b > 0.$$

作付氏变换,

$$\begin{aligned} \delta n(\mathbf{r})^2 &= \frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} n_{\mathbf{p}}^* n_{\mathbf{p}'} e^{-i(\mathbf{p}-\mathbf{p}')\cdot\mathbf{r}} \\ (\nabla n(\mathbf{r}))^2 &= \frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} n_{\mathbf{p}}^* n_{\mathbf{p}'} \mathbf{p} \cdot \mathbf{p}' e^{-i(\mathbf{p}-\mathbf{p}')\cdot\mathbf{r}} \\ \Delta f &= \frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} n_{\mathbf{p}}^* n_{\mathbf{p}'} \left(\frac{a}{2} + \frac{b}{2} \mathbf{p} \cdot \mathbf{p}' \right) e^{-i(\mathbf{p}-\mathbf{p}')\cdot\mathbf{r}} \end{aligned}$$

对位置变量积分得到

$$\Delta F = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{p}} (a + b p^2) |n_{\mathbf{p}}|^2$$

由(9.9.1)求得:

$$\begin{aligned} \langle |n_{\mathbf{p}}|^2 \rangle &= \frac{V kT}{a + b p^2} \\ C(R) &= \frac{kT}{V} \sum_{\mathbf{p}} \frac{1}{a + b p^2} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}} = \frac{kT}{4\pi b R} e^{-R/\xi} \end{aligned}$$

其中 $\xi = \sqrt{\frac{b}{a}}$, 上式表征了相距 R 的两点密度涨落之间的关联, ξ 为关联长度.

对于磁性系统, 定义自旋密度.

$$s(\mathbf{r}) = \frac{\sum_i s_i}{\Delta V}, \quad i \in \Delta V$$

则重复上面的分析, 求得

$$\begin{aligned} C^{ss}(R) &= \frac{kT}{4\pi c R} e^{-R/\xi} \\ \xi &= \sqrt{\frac{b}{a}} \end{aligned}$$

下面证明一个重要关系式

$$K_T = \frac{\beta}{\langle n \rangle^2} C(p=0)$$

证: 由定义

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N}$$

$$\langle n \rangle = \frac{1}{Z_G} \text{Tr} \left[n(\mathbf{r}) e^{-\beta H + \beta \mu \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}} \right]$$

Maxwell 关系:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial N} \right)_{T,V} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{T,N}$$

P, μ 是强度量, $P = P(\dots, \frac{N}{V}, \dots)$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,N} = -\frac{N^2}{V^2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V} = -\frac{N^2}{V^3} \left(\frac{\partial \mu}{\partial \langle n \rangle} \right)_{T,V}$$

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} = \frac{1}{V} \frac{V^3}{N^2} \left(\frac{\partial \langle n \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{1}{\langle n \rangle^2} \left(\frac{\partial \langle n \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V}$$

系统的哈密顿为 H , 则:

$$\langle n \rangle = Z_G^{-1} \text{Tr} \left[n(\mathbf{r}) e^{-\beta H + \beta \mu \int n(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}'} \right]$$

$$\left(\frac{\partial \langle n \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{\beta}{Z_G} \text{Tr} \left[n(\mathbf{r}) \int d^3 \mathbf{r}' n(\mathbf{r}') e^{-\beta H + \beta \mu \int n(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}'} \right]$$

$$- \frac{\beta}{Z_G^2} \text{Tr} \left[\int d^3 \mathbf{r}' n(\mathbf{r}') e^{-\beta H + \beta \mu \int n(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}'} \right] \cdot \text{Tr} \left[n(\mathbf{r}) e^{-\beta H + \beta \mu \int n(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}'} \right]$$

$$= \beta \int d^3 \mathbf{r}' \langle n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') \rangle - \beta \int d^3 \mathbf{r}' \langle n(\mathbf{r}) \rangle \langle n(\mathbf{r}') \rangle$$

$$= \beta \int d^3 \mathbf{r}' \langle \delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}') \rangle = \beta \int C(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}'$$

即:

$$K_T = \frac{\beta}{\langle n \rangle^2} \int C(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}'$$

对均匀系:

$$C(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = C(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|); \quad C(\mathbf{p}) = \int d^3 \mathbf{R} C(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}}$$

$$K_T = \frac{\beta}{\langle n \rangle^2} C(\mathbf{p} \rightarrow 0)$$

这是一个严格成立的关系, 没有包含任何近似.

类似地, 也可以证明如下严格成立的关系式:

磁化率:

$$\chi = \beta\mu^2 C^{ss}(\mathbf{p} \rightarrow 0)$$

定容热容量:

$$C_V = k\beta^2 C^{EE}(\mathbf{p} \rightarrow 0)$$

这些关系把系统对于外场的响应（密度对于压强的响应，磁化对于磁场的响应，能量对于温度的响应等等）与系统自身的物理量的涨落（密度涨落，磁化涨落，能量涨落）联系起来。

这里的计算，是在涨落不大的假定下做出来的，具体表示为自由能的涨落展开到密度涨落的最低阶项。由此求出的关联涨落公式，也只能在小涨落的情形下成立。现在，如果把上述公式推到临界点附近，看看结果如何。当 $T \rightarrow T_c$ 时，

$$\xi \sim |T - T_c|^{-1/2}$$

关联长度 ξ 随 $T \rightarrow T_c$ 而发散，在 $T = T_c$ ，

$$C(r) \rightarrow \frac{1}{r}$$

$$C(p) \rightarrow p^{-2}$$

当 $p \rightarrow 0$ 时， $C(p)$ 发散，即等温压缩率发散。以上这些结果，和实验的趋势一致，但定量上有差别。实验表明， ξ 的发散行为为

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

而 $C(r)$ 和 $C(p)$ 的发散方式是

$$C(r) \sim r^{-d+2-\eta}$$

$$C(p) \sim p^{-2+\eta}$$

这里 d 为空间维数。

这里引进了两个临界指数 ν, η 。其实验值分别为为： $\eta \sim 0.07, \nu \sim 0.57$ 。

我们看到，当 $T \rightarrow T_c$ 时， $\xi \rightarrow \infty$ ，这是相变的本质特征，正因为 $\xi \rightarrow \infty$ ，整个系统都互相关联起来了，任何一点小的扰动都会影响整个系统，同时，注意到 $|n_{\mathbf{p}}|^2$ 代表第 \mathbf{p} 个付氏分量的涨落， $T \rightarrow T_c$ 时，长波分量的涨落会 $\rightarrow \infty$ ，但我们的结果是在假定 $|n_{\mathbf{p}}|^2$ 为小量时得到的，这是一个矛盾问题，尽管如此，它还是反映了相变的本质特征。

怎样描述相变点的行为，上述朗道理论可以适用的条件是什么，Ginsberg 给出了一个判据，下面简单介绍这个判据。

我们以磁系统为例. 考虑一个具有关联长度 ξ 量级大小的磁体系, 设空间维数为 d , 其总自旋数为 $N \sim \xi^d$, 涨落小的条件等价于 $\langle \delta M^2 \rangle \ll M^2$. 我们先证明,

$$\langle \delta M^2 \rangle \sim N\chi$$

其中 χ 为磁化率. 这个关系可证明如下, 自旋密度涨落满足如下分布

$$W \propto e^{S/k} \propto e^{-\Delta F/kT}$$

在高斯近似下,

$$\Delta F = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial M^2} \delta M^2$$

从而

$$\langle (\delta M)^2 \rangle = \int d(\delta M) (\delta M)^2 e^{-\frac{1}{2kT} \frac{\partial^2 F}{\partial M^2} \delta M^2} = - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial M^2} \right)^{-1} kT$$

利用热力学关系

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial M} &= H \\ \frac{\partial^2 F}{\partial M^2} &= \frac{\partial H}{\partial M} = \frac{1}{\chi V} \end{aligned}$$

得到

$$kT \left(\frac{\partial^2 F}{\partial M^2} \right)^{-1} = kTV\chi = \frac{kT}{n} N\chi$$

其中 $n = \frac{N}{V}$ 为自旋的数密度. 这就是所要的结果.

这样, 涨落小的条件成为

$$N\chi \ll M^2$$

而 $M^2 \sim (mN)^2$, m 是每个自旋的平均磁化. 上述条件成为

$$\xi^d \chi \ll (mN)^2 \quad (9.9.2)$$

在临界点附近, $T \rightarrow T_c$, 令 $t = \frac{T-T_c}{T_c}$, 由前面的计算可知, 在涨落的高斯近似下, $\xi \rightarrow |t|^{-1/2}$, $\chi \rightarrow |t|^{-1}$, $M \rightarrow |t|^{1/2} |t|^{-d/2}$. 把这些结果代入不等式 (9.9.2), 得到

$$|t|^{-d/2} |t|^{-1} \ll |t|^1 |t|^{-d}$$

即得 Ginsberg 判据如下

$$|t|^{\frac{d-4}{2}} \ll \text{const} \quad (9.9.3)$$

右边的常数与具体系统有关.

由(9.9.3), 可以得到如下结论:

1, 当空间维数 $d > 4$ 时, (9.9.3) 总能满足, 所以, 基于高斯涨落近似的平均场理论是正确的.

2, 当 $d < 4$, $T \rightarrow T_c$ 时, (9.9.3) 总有不满足地时候, 把不满足不等式(9.9.3) 的区域定义为临界区域, 在临界区域之外, 平均场可用, 而在临界区域之内, 平均场失效.

3, 当 $d = 4$, 平均场基本正确, 但会有小的修正 (通常是对数修正).

9.10 临界指数

连续相变的具体形式可以多种多样, 但在临界点的热力学函数具有某种奇异性则是普遍的. 实验和理论都表明, 在临界点附近, 某些热力学量可以表成幂函数的形式, 这些数幂一般是非整数, 下面, 以铁磁体为例, 来定义各个临界指数.

1. 序参量指数 β

当外场 $h = 0$, $T < T_c$ 时, M 随 T 升高而减小, 在 T_c 处变为 0. 当 $T \rightarrow T_c$ 时, M 与 $T_c - T$ 成幂函数形式.

$$M(T, 0) \sim (T_c - T)^\beta, \quad T \rightarrow T_c$$

实验上测量得到的 $\beta \sim 0.3 - 0.35$.

2. 序参量 - 外场指数 δ

当 $T = T_c$ 时, 对于小 h , M 与 h 的关系为

$$M \sim h^{1/\delta}, \quad (T = T_c, h \rightarrow 0)$$

实验上得到的 $\delta \sim 4$.

3. 磁化率指数 γ

磁化率定义为

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_{T|_{h=0}}$$

当 $T \rightarrow T_c$ 时, 磁化率发散

$$\chi \sim \begin{cases} (T - T_c)^{-\gamma} & T \rightarrow T_c + 0 \\ (T_c - T)^{-\gamma'} & T \rightarrow T_c - 0 \end{cases}$$

实验表明: $\gamma = \gamma'$, 其值为 $\gamma \sim 1.29$

4. 比热指数 α

在 $h = 0$, $T \rightarrow T_c$ 时, C_h 趋于无穷.

$$C_h \sim \begin{cases} (T - T_c)^{-\alpha} & T \rightarrow T_c + 0 \\ (T_c - T)^{-\alpha'} & T \rightarrow T_c - 0 \end{cases}$$

与磁化率一样, 实验表明 $\alpha = \alpha'$. 实验上测出的 $\alpha \simeq 0$.

5. 序参量的涨落指数 η

上节引入了自旋密度关联函数.

$$C^{ss}(r) = \langle (s(r) - \langle s \rangle)(s(0) - \langle s \rangle) \rangle$$

其付氏分量为 $C^{ss}(p)$. 在 $T \rightarrow T_C, h \rightarrow 0$ 时,

$$C^{ss}(p) \sim p^{-2+\eta}$$

实验上测出的 $\eta \simeq 0$.

6. 关联长度指数 ν

定义关联长度为:

$$\xi^2 = - \frac{1}{2C^{ss}(p)} \left. \frac{d^2 C^{ss}(p)}{dp^2} \right|_{p=0} \quad (h=0)$$

在郎道理论下

$$C^{ss}(p) = \frac{kT}{a + bp^2}$$

$$\left. \frac{d^2 C^{ss}(p)}{dp^2} \right|_{p=0} = -kT \frac{2b}{a^2}$$

$\xi^2 = \frac{b}{a}$, 与前面的结果一致. $T \rightarrow T_C$ 时, ξ 趋于无穷大, 可用指数 ν 来表征.

$$\xi \sim \begin{cases} (T - T_C)^{-\nu} & T \rightarrow T_C + 0 \\ (T_C - T)^{-\nu'} & T \rightarrow T_C - 0 \end{cases}$$

实验上发现, $\nu = \nu'$, 测量得到结果为 $\nu \sim 0.6$. ν 不好直接测量, 通常用间接方法来定.

上面定义了九个临界指数.

$$\alpha, \alpha', \beta, \gamma, \gamma', \delta, \eta, \nu, \nu'$$

指出了三个实验上的关系: $\alpha = \alpha', \nu = \nu', \gamma = \gamma'$. 这三个关系也可以通过后续的理论分析来论证.

对其它系统, 可以类似地定义临界指数:

如气-液临界点, 做对应

$$M \rightarrow \rho_L - \rho_G, \quad h \rightarrow P - P_c$$

$$\chi \rightarrow \kappa_T, \quad C_h \rightarrow C_P$$

$$C^{ss}(p) \rightarrow C(p)$$

即可得到各个临界指数的定义.

对于超导转变, 做对应

$$M \rightarrow \Psi$$

$$C_h \rightarrow C_P$$

根据实验测量结果, 人们发现了一些关系, 如

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2$$

$$\alpha + \beta(\delta + 1) = 2$$

以及

$$\gamma = \beta(\delta - 1)$$

$$\gamma = \nu(2 - \eta)$$

$$\nu d = 2 - \alpha$$

其中的 d 为空间维数. 上面的 5 个关系中, 只有 4 个是独立的.

以上关系, 由实验数据总结得出, 在热力学框架内, 目前还没有证明. 利用热力学稳定性理论, 可证明它们作为不等式出现. 为什么是等式, 似乎还无法在热力学意义下说明. 下一节将由标度假定来论证这些关系.

这里演示如何从热力学证明其中一个以不等式出现. 由热力学关系可以得到

$$\chi_T(C_h - C_M) = T\alpha_h^2$$

其中

$$\alpha_h = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_h$$

由热力学稳定性理论

$$C_M = C_h - T \frac{\alpha_h^2}{\chi_T} \geq 0$$

即

$$C_h \geq T \frac{\alpha_h^2}{\chi_T}$$

在临界点附近, 有

$$C_h \sim |t|^{-\alpha}, \quad \chi_T \sim |t|^{-\gamma} \quad \frac{\partial M}{\partial T} \sim |t|^{\beta-1}$$

代入前式, 得到

$$|t|^{-\alpha} \geq |t|^{2\beta-2+\gamma}, \quad t \rightarrow 0$$

对上式取对数,

$$-\alpha \ln |t| \geq (2\beta - 2 + \gamma) \ln |t|$$

注意到 $\ln|t| < 0$ (因 $t \rightarrow 0$), 得到

$$2\beta - 2 + \gamma \geq -\alpha \Rightarrow \alpha + 2\beta + \gamma \geq 2$$

9.11 标度假定和普适性

临界现象的基本任务之一是计算临界指数, 我们已经看到平均场理论给出了一套临界指数, 但这些指数与实验不符合. 另一方面, 不论是平均场的结果, 还是实验数据, 均满足几个关系, 为了理解这一点, Widom 于 60 年代提出了标度理论 (标度假定), 下面来介绍标度假定.

标度假定的基本思想是, 在临界点附近, 表征涨落关联的空间范围——关联长度 ξ 变得很大, 趋于临界点时, $\xi \rightarrow \infty$, 结果, 一切有限大小的微观特征尺度的影响都被抹去, 唯一的特征长度就是 ξ , 临界点的一切热力学量的奇异性都来源于 ξ 的奇异性, 在临界点 $\xi \rightarrow \infty$, 任何尺度变换都不会改变自由能的形式, 而只改变其变量的尺度. 为了从数学上表述这一思想, 下面介绍广义齐次函数的概念.

定义: 对于函数 $f(x, y, z \cdots)$, 如果满足 $f(\lambda^p x, \lambda^q y, \lambda^h z \cdots) = \lambda f(x, y, z \cdots)$, 则称 $f(x, y, z \cdots)$ 为一广义齐次函数.

若只有两个变量:

$$f(\lambda^p x, \lambda^q y) = \lambda f(x, y)$$

令 $\lambda = y^{-1/q}$, 则 $f(x, y) = y^{1/q} f\left(\frac{x}{y^{p/q}}, 1\right)$

即: $f(x, y)$ 除了一个因子 $y^{1/q}$ 外, 只以 $\frac{x}{y^{p/q}}$ 的形式依赖于 x, y , 成为一个单变量的函数.

有了广义齐次函数的概念, 就可以来介绍 Widom 的标度理论, 这个理论是临界现象研究史上的一个里程碑.

引入约化温度 $t = \frac{T-T_C}{T_C}$ 和约化磁场 $h = \frac{H}{kT_C}$, 其中 H 为磁场强度.

临界点对应 $t = 0, h = 0$

自由能密度可以写成 t 和 h 的函数, 即 $g = g(t, h)$

把自由能分成正常部分和奇异部分

$$g = g_s + g_n$$

下面将不考虑 g_n , 为简单起见, 记 $g = g_s$.

Widom 假定 $g(t, h)$ 是一个广义齐次函数 (与 Landau 假定比较).

可以证明：朗道自由能是一广义齐次函数.

$$\begin{aligned} g_L(t, h) &= \frac{1}{2}atm^2 + \frac{1}{4}bm^4 - cmh \\ g_L(\lambda^p t, \lambda^q h) &= \lambda g_L(t, h) \\ p &= \frac{1}{2}, q = \frac{3}{4} \end{aligned}$$

Widom 假定

$$g(\lambda^p t, \lambda^q h) = \lambda g(t, h) \quad (9.11.1)$$

λ 为任意参数, p, q 待定, 理论本身不能给出. (p, q 为 Scaling Power).

令 m 代表单个自旋的自发磁化.

$$m = - \left(\frac{\partial g}{\partial H} \right)_T \sim - \left(\frac{\partial g}{\partial h} \right)_t$$

对(9.11.1)两边求导

$$\left(\frac{\partial g}{\partial h} \right)_t = \lambda^q m(\lambda^p t, \lambda^q h) = \lambda m(t, h) \quad (9.11.2)$$

1. 在(9.11.2)中令 $\lambda^p t = -1, h = 0$, 则 $\lambda = (-t)^{1/p}$

$$\begin{aligned} \lambda^q m(-1, 0) &= \lambda m(t, 0) \\ m(t, 0) &= \lambda^{q-1} m(-1, 0) \\ m(t, 0) &= m(-1, 0) (-t)^{(1-q)/p} \end{aligned}$$

于是: $\beta = \frac{1-q}{p}$

2. 令 $t = 0, \lambda^q h = 1, \lambda = h^{-1/q}$

$$\begin{aligned} \lambda^q m(0, 1) &= \lambda m(0, h) \\ m(0, h) &\sim \lambda^{q-1} = h^{(1-q)/q} \\ \delta &= \frac{q}{1-q} \end{aligned}$$

再对(9.11.2) 求一次导数:

$$\lambda^{2q} \chi(\lambda^p t, \lambda^q h) = \lambda \chi(t, h) \quad (9.11.3)$$

1. $t > 0, (T > T_c)$

令: $\lambda^p t = 1, \lambda = t^{-1/p}, h = 0$

$$\begin{aligned}\lambda^{2q} \chi(1, 0) &= \lambda \chi(t, 0) \\ \chi(t, 0) &\sim \lambda^{2q-1} = t^{-\frac{2q-1}{p}} \\ \gamma &= \frac{2q-1}{p}\end{aligned}$$

2. $t < 0$, 令: $\lambda^p t = -1, h = 0, \lambda = (-t)^{-1/p}$

$$\begin{aligned}\lambda^{2q} \chi(-1, 0) &= \lambda \chi(t, 0) \\ \chi(t, 0) &\sim \lambda^{2q-1} = (-t)^{-\frac{2q-1}{p}} \\ \gamma' &= \frac{2q-1}{p} \\ \gamma &= \gamma'\end{aligned}$$

现在看比热:

$$C_B = -T \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_B \sim \frac{\partial^2 g}{\partial t^2}$$

对自由能(9.11.1)两边对 t 求二次导数:

$$\lambda^{2p} C_h(\lambda^p t, \lambda^q h) = \lambda C_h(t, h)$$

1. $t > 0$, 令: $\lambda^p t = 1, h = 0, \lambda = t^{-1/p}$

$$\begin{aligned}C_B(t, 0) &\sim \lambda^{2p-1} = t^{-\frac{2p-1}{p}} \\ \alpha &= \frac{2p-1}{p}\end{aligned}$$

2. $t < 0$, 令: $\lambda^p t = -1, h = 0, \lambda = (-t)^{-1/p}$

$$\begin{aligned}C_B(t, 0) &\sim \lambda^{2p-1} = (-t)^{-\frac{2p-1}{p}} \\ \alpha' &= \frac{2p-1}{p} \\ \alpha &= \alpha'\end{aligned}$$

综合上述分析得到如下几个关系

$$\begin{aligned}\beta &= \frac{1-q}{p} \\ \delta &= \frac{q}{1-q} \\ \gamma &= \frac{2q-1}{p} \\ \alpha &= \frac{2p-1}{p}\end{aligned}$$

消去 p, q 即得二个标度关系

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \quad \text{Rushbrooke}$$

$$\gamma = \beta(\delta - 1) \quad \text{Widom}$$

解出 p 和 q 得到

$$p = \frac{1}{2-\alpha}, \quad q = \frac{\delta}{1+\delta}$$

这样, $g(t, h)$ 就可以用 p 和 q 写成标度形式

$$g(t, h) = t^{2-\alpha} g(h/t^{\frac{(2-\alpha)\delta}{1+\delta}}) \quad (9.11.4)$$

以上由自由能的标度关系得到了两个关系, 下面考察关联函数 $C(p)$.

假定: 临界点附近有 (基于 ξ 是唯一特征长度).

$$C(p) = \xi^y g(p\xi) \quad (9.11.5)$$

y 是待定参数.

当 $t \rightarrow 0, t \neq 0$ 时, 令 $p \rightarrow 0$

$$C(0) = \xi^y g(0) \sim \xi^y$$

磁化率:

$$\chi_T = \frac{\mu^2}{kT} C(0) \sim C(0) \sim \xi^y$$

由定义: $\xi \sim |t|^{-\nu}, \kappa_T \sim |t|^{-\gamma}$

$$\chi_T \sim |t|^{-\nu y} = |t|^{-\gamma}$$

$$y = \gamma/\nu$$

t 很小, $p \rightarrow 0$ 时, 由定义 $C(p) \sim p^{-2+\eta}$, 因此

$$g(p\xi) \sim (p\xi)^{-2+\eta}, \quad C \sim p^{-2+\eta} \xi^{y-2+\eta} = p^{-2+\eta}$$

$$y - 2 + \eta = 0$$

$$y = 2 - \eta$$

于是得到又一个标度关系

$$\gamma = \nu(2 - \eta) \quad \text{Fisher}$$

为了得到最后一个与空间维数有关的关系, 我们介绍量纲分析方法.

考虑尺度变换, 若原系统所用的长度单位为 a , 现在把尺子放大 L 倍, 也就是说用 La 为单位, 如果用 a 为单位时, 某一长度为 Δx , 用 La 为单位时, 变为:

$$\Delta x' = L^{-1} \Delta x$$

$$(a = \text{cm}, \Delta x = 10 \text{ cm}, L = 100, La = \text{m}, \Delta x' = \frac{1}{100} \Delta x = 0.1 \text{ m})$$

同理

$$\Delta p \Rightarrow \Delta p' = L \Delta p$$

定义标度量纲如下, 若某一物理量 A 在尺度变换下, $A \rightarrow A' = L^\lambda A$, 就称物理量 A 的标度量纲为 λ .

由定义

物理量	标度量纲
Δx	-1
Δp	+1
d-Volume	- d
ξ	-1

用 $[\]$ 代表标度量纲, 如 $[\Delta x] = -1$, $[\Delta p] = 1$, ...

由定义可知

$$[AB] = [A] + [B], \quad [A/B] = [A] - [B], \quad [A^q] = q[A] \dots$$

现在分析关联函数

$$C(p) \approx \xi^y g(p\xi)$$

$$[C(p)] = [\xi^y] + [g(p\xi)] = -y$$

另一方面, $p \rightarrow 0$ 时

$$C(p) \sim p^{-2+\eta}$$

$$[C(p)] = -2 + \eta$$

即 $y = 2 - \eta$, 这已经是得到过的结果.

再考虑自由能, 在临界点, 总自由能在尺度变换下不变, 自由能密度的标度量纲为:

$$[g] = \left[\frac{G}{V}\right] = [G] - [V] = d, \text{ 再考虑到系统的唯一特征长度是 } \xi, g \sim \xi^{-d}$$

$$\text{由 } \xi \sim |t|^{-\nu}$$

$$g \sim t^{\nu d}, \quad c \sim t^{\nu d - 2} \sim t^{-\alpha}$$

即: $\alpha = 2 - \nu d$, 这是一个新的标度关系.

$$\nu d = 2 - \alpha \quad \text{Josephson}$$

结果:

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \quad \text{Rushbrook}$$

$$\gamma = \beta(\delta - 1) \quad \text{Widom}$$

$$\gamma = \nu(2 - \eta) \quad \text{Fisher}$$

$$\nu d = 2 - \alpha \quad \text{Josephson}$$

(9.11.6)

由此可见, 6 个临界指数, 只有 2 个独立, 只要算出了其中两个, 其它也就定了.

看一个有趣的例子, 从实验上我们知道, α, η 很小, 令其为 0, 则得到: 对三维空间, $d = 3$.

$$\nu = \frac{2}{3}, \quad \gamma = \frac{4}{3}, \quad \beta = \frac{1}{3}, \quad \delta = 5$$

与实验结果比较接近.

基于上述分析, 利用标度关系, 自由能密度的奇异部分(9.11.4) 的标度形式可以化为

$$g(t, h) = t^{d/y_t} \hat{f}(h/t^{y_h/y_t}) = \xi^{-d} \hat{f}(h\xi^{d-\beta/\nu}) \quad (9.11.7)$$

其中, $y_t = \frac{1}{\nu}$, $y_h = \frac{1}{2}(d - \eta) + 1 = d - \frac{\beta}{\nu} = \frac{\beta\delta}{\nu}$.

关联函数的标度形式为

$$C(p) = \xi^{2-\eta} g(p\xi) \quad (9.11.8)$$

由此出发, 可以得到其他重要量的标度关系. $g(t, h)$ 对 h 求导得

$$m(t, h) = \xi^{-\beta/\nu} \hat{m}(h\xi^{d-\beta/\nu}) = t^\beta \hat{m}(ht^{-\beta\delta}) \quad (9.11.9)$$

上式可立刻改写为如下形式

$$\xi^{\beta/\nu} m = \hat{m}(h\xi^{d-\beta/\nu}), \quad t^{-\beta} m = \hat{m}(ht^{-\beta\delta})$$

这表明 $t^{-\beta} m$ 是 $ht^{-\beta\delta}$ 的普适函数, 换言之, 对于不同的 t, h , 如果以 $t^{-\beta} m$ 和 $ht^{-\beta\delta}$ 为纵横坐标作图, 则所有数据都将在同一条曲线上.

再对 h 求导, 得到

$$\chi(t, h) = \xi^{\gamma/\nu} \hat{\chi}(h\xi^{d-\beta/\nu}) = t^{-\gamma} \hat{\chi}(ht^{-\beta\delta}) \quad (9.11.10)$$

在得出上式时, 利用了标度关系 $d = \frac{2-\alpha}{\nu} = \frac{2\beta}{\nu} + \frac{\gamma}{\nu}$. 由上式立即得到

$$\xi^{-\gamma/\nu} \chi(t, h) = \hat{\chi}(h\xi^{d-\beta/\nu}), \quad t^\gamma \chi = \hat{\chi}(ht^{-\beta\delta})$$

此式表明, 对于不同的 t, h , 以 $t^\gamma \chi$ 和 $ht^{-\beta\delta}$ 作图, 将得到一条曲线.

把 $g(t, h)$ 对 t 求导两次, 得到比热

$$c_h = \xi^{\alpha/\nu} \hat{c}_h(h\xi^{d-\beta/\nu}) = t^{-\alpha} \hat{c}_h(ht^{-\beta\delta}) \quad (9.11.11)$$

即

$$\xi^{-\alpha/\nu} c_h = \hat{c}_h(h\xi^{d-\beta/\nu}), \quad t^\alpha c_h = \hat{c}_h(ht^{-\beta\delta})$$

这表明以 $t^\alpha c_h$ 和 $ht^{-\beta\delta}$ 为纵横坐标作图时, 对于不同的 t, h , 将得到一条曲线.

图9.11.1是不同温度下镍的实验数据曲线, 镍的 $T_c = 627.2\text{K}$, 若取 $\beta = 0.368$, $\delta = 4.22$, 则得到图9.11.2, 图上的两条曲线分别对应于 $T > T_c$ 和 $T < T_c$, 由图可以清楚看出, 数据满足标度关系(9.11.9), 但在 T_c 上下的标度函数不同.

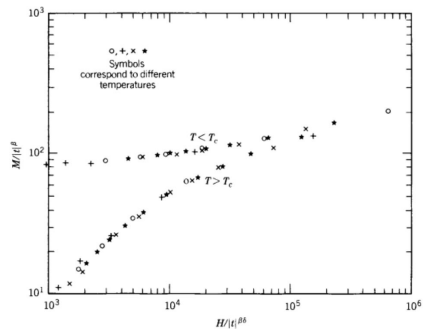
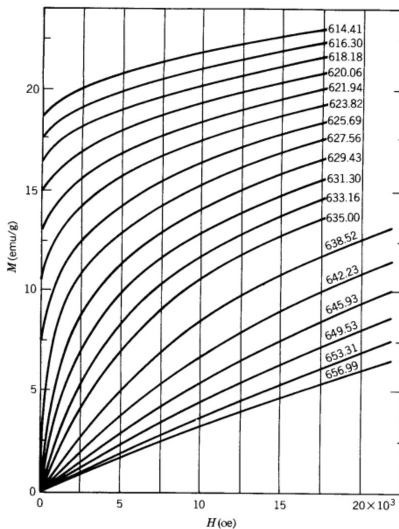


图 9.11.2: 镍的实验数据, 标度关系.

图 9.11.1: 镍的实验数据.

我们在自旋模型的讨论中一直是以伊辛模型为例子的. 实际上, 人们还研究过许多其他的自旋模型. 这些模型的物理背景千差万别, 来自物理的各个领域而不仅仅局限于统计物理. 最后人们发现, 许多原先完全无关的物理模型, 它们的临界行为竟然表现出高度地一致性. 在临界点附近, 系统内的关联长度趋于无穷; 物理量都有确定的临界行为,

由相应的临界指数描写. 不仅如此, 人们发现这些临界指数具有某种普适性. 例如, 在气液相变的临界点附近, 其临界指数与伊辛模型的临界指数相同. 两个看似毫无关系的相变却拥有相同的临界指数. 这种现象又在其他一些模型中得到验证. 于是, 人们总结出所谓的临界现象的普适性(Universality): 系统在连续相变的临界点附近的行为由一些具有一定普适性的这些临界指数只与系统在两相中对称性、系统的维数有关; 与系统的微观细节(例如晶格结构等等)无关. 这意味着, 在 T_c 附近, 如果对变量适当标度后, 不同温度的 $m-h$ 曲线将重合. 属于同一普适类的不同系统的数据也将会在同一条曲线上. 这在实验上已经得到证实.

二维 Ising Model 的严格解中, 除了 T_c 不同外, 各种晶格的临界行为也是相同的.

这表明, 临界点只有某些共性起主导作用, 而特殊物质的特殊性质则不起作用.

注意, 这个普适性并不是说系统的所有性质都与系统的微观细节无关. 它只是告诉我们临界指数(实际上还有其他一些物理量)是普适的. 比如前面提到的系统的临界温度 T_c , 就不是一个普适的量, 它与系统的微观细节有关. 应当指出的是, 普适性是在自旋之间的相互作用是短程时才成立的. 如果系统中的相互作用的力程不是短程的, 那么普适性的结论有可能不成立. 普适性的根本物理原因在于当系统接近临界区域时, 系统内的特征关联长度 ξ 趋于无穷大. 因此, 这时只有大尺度上的物理才变得重要而系统在微观尺度上的细节完全不起任何作用.

在临界现象中, 系统的对称性起着决定性的作用. 实际上在连续相变中正是由对称性的变化来标志两个不同的相的. 一般来讲, 在一个相中系统具有较高的对称性(一般是高温相), 在另一个相中系统具有相对低的对称性. 例如在我们讨论的伊辛模型中, 在非铁磁相中晶格上的自旋取向是上下对称的, 也就是说如果将 $s_i \rightarrow -s_i$, 系统的态并不改变. 在低温的铁磁相中则不然. 系统具有自发的磁化, 从而系统不再具有符号改变后的对称性. 所以说在铁磁相中, 这个对称性被破缺了. 需要注意的是, 伊辛模型的哈密顿量(外场为零时)是具有这种对称性的, 但是如果温度低于临界温度时, 系统的能量最低的态却不具备这个对称性. 因此, P. W. Anderson 称这种现象为对称性自发破缺. 事实上, 所有二级相变(或者说连续相变)都是一个对称性自发破缺的过程. 在这里, 破缺的对称性本质上是各态历经的对称性.

这些主要是基于实验观测和物理思考得到的看法是否正确, 能否从理论上予以证明? 这是后面的几节试图回答的问题.

由于前述的普适性的结论主要来自于临界点关联长度的发散行为, 而系统的基本单元之间的相互作用则是短程的. 如果基本单元的力程是无穷大, 这意味着整个系统通过相互作用已经关联, 在此情形下, 相变的性质是否会改变? 答案是肯定的, 结论是具有长程相互作用的系统, 其临界行为由平均场描述, 具有更强的普适性. 这一点将通过一个比较极端的习题予以说明.

9.12 相变的模型序列, 重正化群的概念

如果能够从第一性原理出发, 定量或定性地从微观模型得出临界现象, 我们就有了一个完整的理论, 在进行这种尝试之前, 先介绍一些基本的概念.

首先, 何谓微观模型? 微观模型的定义并不是固定不变的, 而是依赖于我们所感兴趣的现象, 以铁磁现象为例, 用一系列模型来说明这一点.

模型 (1), 电子和原子核通过库仑力相互作用. 这确实是一个微观模型, 包括临界现象的很多现象都可以由此得出, 但显然它不是一个合适的研究临界现象的出发模型.

模型 (2), 电子与指定的晶格具有有效相互作用, 晶格结构假定已知, 我们认为, 电子—电子相互作用, 能带结构, 晶场等都是已知的. 这个模型比第一个模型在研究临界现象方面要合适一些, 但仍然太细, 我们知道临界现象是一种长程的作用, 因此, 还可简化模型.

(3), 经典自旋模型. 给定晶格, 每个格点由一个自旋, 自旋之间的相互作用已经指明.

在这里, 量子效应, 电子运动和很多模型 (2) 的详细信息都被抹掉了, 自旋-自旋相互作用由一个参量来标志, 这个参量通过尽可能的模拟出模型 (2) 的行为来指明, 这方面常用的是 Ising 模型, Heisenberg 模型, XY 模型等等. 虽然这些模型很粗糙, 但我们期望多个自旋运动的后面有重要的物理, 这些模型在研究临界现象时与模型 (1), (2) 一样微观.

模型 (4), 我们把模型 (3) 粗粒化, 把格点归并为集团, 每个集团 ($2 \times 2 \times 2$ 个元胞) 上放置一个经典自旋, 指明自旋-自旋之间的相互作用. 这在模型 (3) 上进一步消除了细致结构, 这里的一个自旋是模型 (3) 的 8 个自旋, 当我们研究大范围性质之时, 当然无需注意每个集团内部的细节, 除了这些细节对集团之间的自旋互作用的可能效应之外. 这个模型当然并不比 (3) 的微观性更差.

模型 (5), 大集团的自旋.

代替 $2 \times 2 \times 2$ 个元胞的集团, 可以使用 $3 \times 3 \times 3$ 或甚至 $10 \times 10 \times 10$ 的集团. 能够取多大的集团而还能认为是微观的呢? 没有明确无误的答案, 定性的来讲, 集团的线度应远小于关联长度, 或相变图象中的一个大的自旋集团的尺寸的平均值, 当 $T \rightarrow T_C$, $\xi \rightarrow \infty$, T 越靠近 T_C , ξ 越大. 因此, 在临界点附近, 自旋集团可以取得很大.

注意, 在上述模型序列中, 我们认为与临界现象无关的细致结构被逐步抹去了, 这种抹去是避免大量附加的数学复杂性的实际需要.

实际上, 模型中的参量是由实验决定的, 特别当理论计算不能进行之时. 不需说, 模型 (1) 的 e (电荷) 是实验测定的. 模型 (2) 的晶格结构是实验定的, (3), (4), (5) 的参数可由不是 T_c 时的计算结果与实验对比来确定.

临界现象的传统研究是以 (3) 为基础的. 我们也尊重这个传统, 并推出 (4), (5) 的

一些比 (3) 更为粗糙的形式.

下面主要考虑 Ising 模型, 格点哈密顿可写为:

$$H' = -J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j = \frac{1}{2} J \sum_i \sum_{\gamma} (s_i - s_{i+\gamma})^2 + \text{const}$$

常数在我们的讨论中不起作用, 可略去.

求和上的 “ \prime ” 表示对近邻求和. 为了今后的讨论方便, 把上式进行推广.

$$H = \frac{1}{2} J \sum_i \sum_{\gamma} (s_i - s_{i+\gamma})^2 + \sum_i U(s_i^2)$$

在上式中, 把 s_i 看成是连续变量, 而附加的能量除了 $s_i = \pm 1$ 之外很大. 这样, 在 1 附近 $U(s_i^2)$ 的一个尖锐的极小表明 s_i 实际上有效地限制在 ± 1 附近. 为了看清这一点, 考虑配分函数 Z_C .

$$\begin{aligned} Z_C &= \text{Tr}(e^{-\beta H}) = \sum_{\{s_i\}} e^{-\frac{\beta}{2} J \sum_i \sum_{\gamma} (s_i - s_{i+\gamma})^2} \\ &= \int [ds_i] e^{-\frac{\beta}{2} J \sum_i \sum_{\gamma} (s_i - s_{i+\gamma})^2 - C \ln \delta(s_i^2 - 1)} \end{aligned}$$

$C > 0$, 例如选,

$$\delta(s_i^2 - 1) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\varepsilon}{(s_i^2 - 1)^2 + \varepsilon^2},$$

$$C \ln \delta(s_i^2 - 1) \underset{\varepsilon \rightarrow 0}{=} C \ln \frac{\varepsilon}{(s_i^2 - 1)^2 + \varepsilon^2}$$

当 $s_i^2 = 1$ 时,

$$U \sim -\ln \frac{1}{\varepsilon} \rightarrow -\infty,$$

$s_i^2 \neq 1$ 时,

$$U \sim -\ln \frac{\varepsilon}{(s_i^2 - 1)^2} \rightarrow +\infty$$

下面考虑从元胞哈密顿到集团哈密顿. 配分函数 (元胞):

$$Z_C = \int [ds_i] e^{-\beta H[s_i]}$$

如何构造集团哈密顿呢, 原则上是简单的, 我们先一般地考虑概率论中的简单规则, 如果 $p(q_1, q_2)$ 是两个随机变量 q_1, q_2 的概率分布, 定义 $q = \frac{1}{2}(q_1 + q_2)$, 那么, 可以从 $p(q_1, q_2)$ 建立 q 的概率分布, 其规则为:

$$P'(q) = \int dq_1 dq_2 \delta\left(q - \frac{1}{2}(q_1 + q_2)\right) P(q_1, q_2) = \left\langle \delta\left(q - \frac{1}{2}(q_1 + q_2)\right) \right\rangle_P$$

对于计算 q 的函数的平均值来说, $P'(q)$ 与 $P(q_1, q_2)$ 是完全相同的, 例如:

$$\begin{aligned}\langle q^2 \rangle &= \int dq q^2 P'(q) = \int dq q^2 \int dq_1 dq_2 \delta\left(q - \frac{1}{2}(q_1 + q_2)\right) P(q_1, q_2) \\ &= \int dq_1 dq_2 \frac{1}{4}(q_1 + q_2)^2 P(q_1, q_2) \\ &= \left\langle \frac{1}{4}(q_1 + q_2)^2 \right\rangle_P\end{aligned}$$

构造边长为 b 的集团, b 为集团的以元胞线度为单位的线度, 如 $b = 2, 3, 5$ 等等. 定义集团自旋为

$$s_x = b^{-d} \sum_i s_{ix}$$

s_{ix} 表示 x 集团内的第 i 个自旋, 求和遍及集团 x 内的所有自旋. 这里 x 可取为集团中心的位置坐标, 若元胞数为 L^d , 则集团数为 L^d/b^d .

按照上述规则, 可写出集团自旋的概率分布如下:

$$\begin{aligned}P'[s] &= \left\langle \prod_x \delta\left(s_x - b^{-d} \sum_i s_{ix}\right) \right\rangle_P \propto \int e^{-\beta H[s]} \prod_x \delta\left(s_x - b^{-d} \sum_i s_{ix}\right) [ds_i] \\ &\equiv e^{-\beta H_B(s)}\end{aligned}$$

$H_B(s)$ 即为所求的集团哈密顿.

$$\begin{aligned}Z_B &= \int [ds_x] e^{-\beta H_B(s)} \\ &= \int [ds_x] \int [ds_i] \prod_x \delta\left(s_x - b^{-d} \sum_i s_{ix}\right) e^{-\beta H(s)} \\ &= \int [ds_i] e^{-\beta H(s)} = Z_C\end{aligned}$$

即自由能并不因引入集团自旋而改变. 元胞哈密顿的空间分辨率为 1, 而集团哈密顿的分辨率为 b , 因此, 集团哈密顿具有比元胞哈密顿低的空间分辨率. 但是, 如果我们考虑的问题是在很大的空间范围上的, 那么, 二者是等价的, 临界现象正好属于这种情形.

还可以定义另外一个集团哈密顿, 与上述不全同, 但二者是有联系的, 把元胞哈密顿用其自旋的付氏变换写出来.

例如定义:

$$s_p = \sum_i s_i e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}_i}$$

即可, 这样, $e^{-\beta H(s)}$ 是新的变量 s_p 的分布函数.

同样考虑前述简单的概率论问题, 对于 $P(q_1, q_2)$, 如果我们只对 q_1 的分布感兴趣, 可以对 q_2 积分而得到 $P(q_1) = \int dq_2 P(q_1, q_2)$. 这样, 如果我们对 $p < \Lambda$ 的 s_p 的分布感兴趣, 可以把所有的 $p \geq \Lambda$ 的 s_p 积分出来.

$$P'[s] \propto \int \prod_{p > \Lambda} [ds_p] e^{-\beta H[s]} \equiv e^{-\beta H_B[s]}$$

上式可这样理解, $p > \Lambda$ 的自旋分量被积分掉了, 因此在比 $2\pi\Lambda^{-1}$ 小的空间范围内的自旋变化无法指定, 即 $H_B[s]$ 的空间分辨率为 $2\pi\Lambda^{-1}$, 如果命 $b = 2\pi\Lambda^{-1}$, 则与直接构造的集团是等价的.

定义 $s(x) = L^{-d} \sum_{p < \Lambda} s_p e^{ip \cdot x}$, 则 $s(x)$ 与 s_x 定性相同, 是一个集团中自旋的平均. 上述从元胞哈密顿到集团哈密顿的变换称为 Kadanoff 变换, 它可以形式的记为:

$$\beta H_B[s] = K_b \beta H[s]$$

b 为变换集团的大小. 这里给出了两种构造 Kadanoff 变换的方式, 实际上还可以有其他构造方式.

显然, 还可以继续变换, 例如取 l^d 个集团构成新的集团, 则

$$\beta H'_B[s] = K_l \beta H_B[s] = K_l K_b \beta H[s]$$

具体写出来为

$$e^{-\beta H'_B[s]} = \int [ds_x] e^{-\beta H_B[s]} \prod_Y \delta(s_Y - l^{-d} \sum_x s_{xY})$$

或

$$e^{-\beta H'_B[s]} = \int [ds_p]_{\Lambda > p > \Lambda/l} e^{-\beta H_B[s]}$$

显然

$$K_l K_b \beta H[s] = K_{lb} \beta H[s]$$

即通过连续的两次建立 lb 的集团和一次建立, 其效果是相同的, 即:

$$K_b K_{b'} = K_{bb'}$$

Kadanoff 变换对于建立重正化群具有重要意义.

这里指出实际计算中的两个技术性的问题:

1. 由于 s_i 是实的, $s_p = s_p^*$ 所以 s_p, s_{-p} 中只有二个独立变量, 而不是四个.

因此, $ds_p ds_{-p} \propto d(\text{Re}s_p) d(\text{Im}s_p)$

2. 上面考虑的是连续化的 s_i , 也可以对分立的 s_i 构造 Kadanoff 变换, 在变换中一直保持 $s = \pm 1$, 这样的变换, 有多种构造方法, 物理上不太清楚, 我们将结合实空间重正化群来介绍.

Kadanoff 变换实际上是一种“粗粒化”(coarse graining)过程, 它依赖于 T, J, h 等变量, 由于相互作用是短程的, 而有限 (b^d) 的集团并不产生奇异性, 因此上述变换的集团哈密顿是 T, J, h 等的光滑函数.

这里, 介绍了 Kadanoff 变换, 但并未求出集团哈密顿量, Ginzburg-朗道给出了一个集团哈密顿

$$\beta H[s] = \int d^d x \left[a_0 + \frac{\rho}{2} s^2 + u s^4 + \frac{c}{2} (\nabla s)^2 - h \cdot s \right] \quad (9.12.1)$$

a, b, c 均为温度的函数, 它虽然十分简单, 但保留了临界现象的几乎所有的信息, 在临界现象的研究中起着重要的作用.

注意到:

$$(s_i - s_{i+r})^2 \sim (\nabla s_i)^2$$

G-L 哈密顿相当于取

$$U(s^2) \sim a_0 + \frac{b}{2} s^2 + u s^4$$

朗道的二级相变理论是通过求解朗道自由能的极小而建立, 现在, 把朗道的自由能看做是哈密顿量, 通过考虑 s (对应于朗道的序参量) 的涨落, 从而得到临界现象的精确理论.

9.13 高斯模型

考虑 Ising 模型的配分函数。

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}} = \prod_i \sum_{s_i = \pm 1} e^{-\beta \mathcal{H}\{s_i\}}$$

如果能计算出这个和, 就能解决所有问题, 但我们不知道怎么做。像通常一样, 做近似处理。将格点划分为以 B 标记的集团, 并将 Z 写成

$$\begin{aligned} Z &= \prod_B \prod_{i \in B} \sum_{s_i = \pm 1} e^{-\beta \mathcal{H}\{s_i\}} \\ &= \prod_B \text{Tr} \{m_B^\alpha\} e^{-\beta [F_B(m_B^\alpha) + F_{\text{Int}}(\{m_B^\alpha\}, \{m_B^\alpha\})]}, \end{aligned}$$

其中 $\{m_B^\alpha\}$ 为集团 B 的内部自由度, F_B 为集团的自由能, F_{Int} 为相邻集团的相互作用能。为了使问题易于处理, 也出于物理原因, 将每个集团限制为一个自由度, 即它的磁化强度为 $N_B m_B$, 其中 N_B 是每个集团的自旋数, m_B 是集团 B 中每个位置的平均磁化强度。

如果每个位置的磁化强度很小，那么对于一个小的孤立集团，可以期望朗道展开很好。因此，将 F_B 近似为

$$F_B/N_B = \frac{a'}{2} (T - T_c) m_B^2 + b m_B^4 \quad (9.13.2)$$

集团之间的相互作用模型化为

$$F_{\text{Int}}/N_B = \frac{K}{2} \sum_{(B, B')} (m_B - m_{B'})^2$$

其中 (B, B') 是对最近邻集团对的求和。然后

$$Z = \int \prod_B dm_B e^{-\beta N_B \left[\sum_B \frac{a'}{2} (T - T_c) m_B^2 + b m_B^4 + \frac{K}{2} \sum_{(B, B')} (m_B - m_{B'})^2 \right]},$$

其中每个 m_B 从 -1 到 1 积分。可以把它当作一个连续问题，通过以下替换来构成泛函积分的定义。我们写

$$m_B \rightarrow m(\mathbf{r}) \quad (9.13.3a)$$

$$\int \prod_B dm_B \rightarrow \int \mathcal{D}m(\mathbf{r}) \quad (9.13.3b)$$

$$\sum_B \rightarrow \frac{1}{V_B} \int d^d r \quad (9.13.3c)$$

$$\frac{1}{2} \sum_{B'} (m_B - m_{B'})^2 \rightarrow \xi_0^2 |\nabla m|^2. \quad (9.13.3d)$$

注意，等式(9.13.3c)的左右两边都等于 V/V_B ，即集团的数量。密度 $\rho = N_B/V_B$ 。配分函数由泛函积分给出

$$Z = \int \mathcal{D}m(\mathbf{r}) \exp \left[-\beta \rho \int d^d r \left(\frac{a'}{2} (T - T_c) m(\mathbf{r})^2 + b m(\mathbf{r})^4 + \frac{K \xi_0^2}{2} |\nabla m|^2 \right) \right].$$

如何计算这样的积分？此处只在所谓的高斯模型的情况下去做，其中假设 $b = 0$ 和 T 大于 T_c 。然后可以处理傅里叶变换的磁化变量，把它写成

$$\begin{aligned} \rho \int m(\mathbf{r})^2 d^d r &= \sum_{\mathbf{q}} |m(\mathbf{q})|^2, \\ \rho \int d^d r |\nabla m|^2 &= \sum_{\mathbf{q}} q^2 |m(\mathbf{q})|^2. \end{aligned}$$

则

$$Z = \int \prod_{\mathbf{q}} dm(\mathbf{q}) e^{-\frac{\beta}{2} \sum_{\mathbf{q}} [a'(T - T_c) + K \xi_0^2 q^2] |m(\mathbf{q})|^2}$$

$m(\mathbf{q})$ 是复函数，此处需要解释积分的含义。因为 $m(\mathbf{r})$ 是一个实数函数，它的傅里叶变换 $m(\mathbf{q})$ 满足 $m(-\mathbf{q}) = m(\mathbf{q})^*$ 。然后可以写

$$Z = \prod_{\mathbf{q}>0} \int dm(\mathbf{q}) dm(-\mathbf{q}) e^{-\beta \sum_{\mathbf{q}>0} [a'(T - T_c) + K \xi_0^2 q^2] m(\mathbf{q}) m(-\mathbf{q})}$$

$q > 0$ 表示乘积的空间只占 q 的一半, 比如 $q_z \geq 0$ 。如果我们写 $m(\pm q) = m'_q \pm im''_q$, 那么对于单个 q 的积分等于

$$\int_{-\infty}^{\infty} dm'_q \int_{-\infty}^{\infty} dm''_q e^{-\beta[a'(T-T_c) + K\xi_0^2 q^2][(m'_q)^2 + (m''_q)^2]} \\ = \frac{\pi}{\beta[a'(T-T_c) + K\xi_0^2 q^2]}$$

将积分范围扩展到 $\pm\infty$ 。放弃对 q 乘积的限制, 有

$$Z = \prod_q \sqrt{\frac{\pi}{\beta[a'(T-T_c) + K\xi_0^2 q^2]}}$$

每个自旋的自由能是

$$f = -\frac{T}{N} \ln Z = \frac{T}{2N} \sum_q \ln \beta [a'(T-T_c) + K\xi_0^2 q^2] - \frac{T}{2} \ln \pi.$$

内能是

$$\frac{U}{N} = \frac{\partial \beta f}{\partial \beta} = \frac{1}{2N} \sum_q \left\{ T - \frac{a'T^2}{a'(T-T_c) + K\xi_0^2 q^2} \right\}$$

比热为

$$\frac{C}{N} = \frac{1}{N} \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{1}{2N} \sum_q \frac{(a')^2 T^2}{[a'(T-T_c) + K\xi_0^2 q^2]^2} + \dots$$

这里 ... 表示 $T \rightarrow T_c$ 时奇异性较弱的项. 定义相关长度 ξ 为

$$\xi^2 = \frac{K\xi_0^2}{a'(T-T_c)}$$

则比热的奇异部分可以写成一个积分

$$C_{\text{sing}} = \frac{T^2}{(T-T_c)^2} \frac{V/(2\pi)^d}{2N} \int \frac{d^d q}{[1 + \xi^2 q^2]^2} \\ = \frac{\alpha_d}{2(2\pi)^d \rho} \frac{T^2}{(T-T_c)^2} \int_0^{q_{\text{max}}} \frac{q^{d-1} dq}{[1 + \xi^2 q^2]^2}.$$

换成无量纲积分变量, $x = \xi q$, 就变成了

$$C_{\text{sing}} = \frac{\alpha_d}{2(2\pi)^d \rho} \left(\frac{Ta'}{K\xi_0^2} \right)^2 \xi^{4-d} \int_0^{\xi q_{\text{max}}} \frac{x^{d-1} dx}{[1 + x^2]^2}.$$

当 $\xi \rightarrow \infty$, 有三种不同的可能性:

1. ($d < 4$), 积分收敛, 比热指数 α 由

$$C_{\text{sing}} \sim \xi^{4-d} \rightarrow \alpha = \frac{1}{2}(4-d)$$

2. ($d = 4$) 则

$$C_{\text{sing}} \sim \log \xi q_{\text{max}}$$

只有很弱的奇异性 ($\alpha = 0$).

3. ($d > 4$), 积分如 $(q_{\text{max}}\xi)^{d-4}$ 一样发散, 它与前面相乘因子相消, 因此比热不会发散。

可以用这个表达式来表示由于高斯涨落引起的比热的奇异部分, 在 T_c 之上的附近, 推导出金兹堡判据的另一种表述。可以很直观地看出, 式(9.13.2)的朗道自由能的平均场比热跃变为 $\Delta C = (a')^2 T_c / 8b$ 。在足够接近 T_c 的地方, 由于高斯涨落引起的比热比这个平均场比热跳变大。高斯比热有这样的形式

$$C_{\text{sing}} = C_0 t^{\frac{d}{2}-2}$$

所以涨落在如下的临界区域变得很重要

$$C_0 t^{\frac{d}{2}-2} > \Delta C.$$

因此, 临界区域的宽度为

$$\left(\frac{C_0}{\Delta C} \right)^{\frac{2}{4-d}} < t$$

注意, ΔC 与自由能朗道展开中四阶项的系数 b 成反比, 它决定了序参量振幅的涨落中热涨落的大小. C_0 与刚度成反比

$$C_0 \sim (K\xi_0^2)^{-d/2}$$

其中 $K\xi_0^2$ 控制长波空间涨落的幅度。这两个独立量的相互作用决定了临界区域的大小。

9.14 Hubbard-Stratonovich 变换

本节介绍 Hubbard-Stratonovich 转换, 它可以将 Ising 自旋模型的配分函数转换为一个场论, 其中对自旋的求迹被对于场的泛函积分所取代。在适当的条件下, 这个公式可再现平均场理论, 并且证实先前对平均场理论有效维度的估计。

我们从一个涉及多变量高斯积分的恒等式开始。设 \mathbf{M} 为对称矩阵

$$\begin{aligned} & \left(\prod_i \int_{-\infty}^{\infty} dx_i \right) e^{-\frac{1}{2} \sum_{ij} x_i [\mathbf{M}^{-1}]_{ij} x_j} e^{\sum_i u_i x_i} \\ & = [\text{Det}(\pi \mathbf{M})]^{1/2} e^{\frac{1}{2} \sum_{ij} u_i M_{ij} u_j}. \end{aligned}$$

这个恒等式可以通过引入对角化矩阵 \mathbf{M} 的坐标来建立, 在这种情况下, 积分简化为一维高斯积分的乘积。

令 $M_{ij} = \beta J_{ij}$, $u_i = S_i$, 将此恒等式应用到铁磁 Ising 模型中, 其中 $S_i = \pm 1$, 有

$$\begin{aligned} Z(T, \{H_i\}) &= \text{Tr} \left[e^{\frac{1}{2} \sum_{ij} \beta J_{ij} S_i S_j + \beta \sum_i H_i S_i} \right] \\ &= A \left[\prod_i \int_{-\infty}^{\infty} dx_i \right] \text{Tr} \left[e^{\frac{kT}{2} \sum_{ij} x_i [\mathbf{J}^{-1}]_{ij} x_j + \sum_i (x_i + \beta H_i) S_i} \right] \\ &= A' \left[\prod_i \int_{-\infty}^{\infty} dx_i \right] \left[e^{-\frac{kT}{2} \sum_{ij} x_i [\mathbf{J}^{-1}]_{ij} x_j + \sum_i \ln \cosh(x_i + \beta H_i)} \right], \end{aligned}$$

其中常数 A 和 A' 在相变点附近对模型的性质没有影响, 并且已经完成了对 $\{S_i\}$ 的求迹, 从而得到了指数中的 $\ln \cosh$ 项。

现在需要求 J_{ij} 的矩阵逆。定义

$$J(\mathbf{q}) = \sum_j J_{ij} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}$$

那么 J_{ij} 的矩阵逆由下式给出

$$[\mathbf{J}^{-1}]_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}}{J(\mathbf{q})}$$

对于 d 维的立方晶格, 有

$$J(\mathbf{q}) = 2J (\cos(q_1 a) + \cos(q_2 a) + \dots + \cos(q_d a)).$$

严格说来, 矩阵 \mathbf{J} 的逆并不存在, 因为它有零特征值。即在某个 (某些) \mathbf{q} , $J(\mathbf{q})$ 为 0, $q_1 a = q_2 a = \dots = q_n a = \pi/2$ 就是这样的点。然而, 我们真正感兴趣的是 \mathbf{q} 接近零的贡献, 因为在 \mathbf{q} -空间的这个区域决定了长尺度上的属性。由于期望这些自由度支配临界现象, 因此只有 $J(\mathbf{q})$ 在小 \mathbf{q} 处的行为与我们的讨论有关。要正确处理这个问题, 需要进行深入的技术讨论, 在这里可以这样说, 只要我们专注于小 \mathbf{q} , 就不会有严重的问题发生。

所以我们将 \mathbf{J} 矩阵的逆替换成它的小 \mathbf{q} 的形式, 它具有很好的行为, 我们引入 x_i 的傅里叶变换 $x(\mathbf{q})$

$$x_i = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} x(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i}$$

并做小 \mathbf{q} 近似, 得到

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{ij} x_i [\mathbf{J}^{-1}]_{ij} x_j &= \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{q}} x(\mathbf{q}) \mathbf{J}(\mathbf{q})^{-1} x(-\mathbf{q}) \\ &\rightarrow \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{q}} x(\mathbf{q}) x(-\mathbf{q}) \left(\frac{1}{zJ} + cq^2 \right) \end{aligned}$$

其中 c 是一个正常数。在连续理论中变化为

$$\frac{1}{2} \sum_{ij} x_i [\mathbf{J}^{-1}]_{ij} x_j \rightarrow \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \left(\frac{1}{zJ} x(\mathbf{r})^2 + c |\nabla x(\mathbf{r})|^2 \right)$$

配分函数是

$$Z = A' \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{D}x(\mathbf{r}) e^{-\beta \mathcal{F}(\{x(\mathbf{r})\})} \quad (9.14.4)$$

其中 \mathcal{D} 表示泛函积分，即对所有 $x(\mathbf{r})$ 积分，这里

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(\{x(\mathbf{r})\}) = & \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} (-2kT \ln \cosh[x(\mathbf{r}) + \beta H(\mathbf{r})] \\ & + (kT)^2 \left(\frac{1}{zJ} x(\mathbf{r})^2 + c |\nabla x(\mathbf{r})|^2 \right)). \end{aligned} \quad (9.14.5)$$

这样就把配分函数从对伊辛自旋的求迹转换成对于场变量 $x(\mathbf{r})$ 的泛函积分，其中 $-\infty \leq x(\mathbf{r}) \leq \infty$ 。式(9.14.5)的自由能与所谓的 Landau-Ginzburg-Wilson (LGW) 自由能有关。一种是通过将 $\ln \cosh$ 项展开到 $x(\mathbf{r})^4$ 的幂级数来推导 LGW 自由能。LGW 自由能用于推导 ϵ 展开。

没有梯度项时，若 $kT > zJ$ ，即 $T > T_c$ ，式(9.14.5)的自由能为稳定势。对于 $T < T_c$ ，在如下方程满足的点上，在均匀场中出现均匀最小值

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta x} = -2kT \tanh(x(\mathbf{r}) + \beta H(\mathbf{r})) + \frac{2(kT)^2}{kT_c} x(\mathbf{r}) = 0,$$

这导致在 $x = x^*$ 有极小值，这里

$$\frac{T x^*}{T_c} = \tanh(x^* + \beta H),$$

这相当于平均场解。最后，我们通过计算磁化系数来确定 x^* 的意义

$$\begin{aligned} m \equiv -\langle S_i \rangle &= \left. \frac{\partial F}{\partial H} \right|_T \\ &= - \left. \frac{\partial F}{\partial x} \right|_{T,H} \left. \frac{\partial x}{\partial H} \right|_T - \left. \frac{\partial F}{\partial H} \right|_{T,x} \\ &= - \left. \frac{\partial F}{\partial H} \right|_{T,x} = \tanh(x + \beta H). \end{aligned}$$

因此我们看到，对于小的 x (和 $H = 0$)， x 扮演 m 的角色。现在研究当 $H = 0$ 时(9.14.5)式的自由能，将 $\ln \cosh$ 项展开为

$$-2kT \ln \cosh[x(\mathbf{r})] = -kT x(\mathbf{r})^2 + \mathcal{O}(x^4)$$

只保留到 x^2 , 给出了前一节中研究的高斯模型。

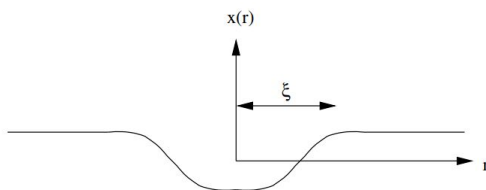


图 9.14.1: 自旋向上背景下自旋向下区域的最小尺寸。这里 ξ 是相关长度, 即 $x(\mathbf{r})$ 可以显著变化的最小长度。

更一般地说, 我们现在对 LGW 自由能做一些启发式估计, 包括梯度平方项的影响。特别要问的是, 何时均匀解在方程(9.14.4)中的泛函积分中占主导地位? 我们认为, 如果 $x(\mathbf{r})$ 在小于 ξ 的长度范围内变化, 则不会对泛函积分有显著贡献。这是由梯度系数 c 平方的大小控制的。如果梯度项远远大于 kT , 它将阻止非均匀解对泛函积分的贡献, 并且平均场解将占主导地位。否则, 如果梯度项小于 kT , 则必须考虑空间非均匀构型。我们对这一项的估计如下。一个非均匀的解将涉及畴壁, 即在一个均匀的“向上”的自旋背景中产生一个“向下”自旋的区域, 如图9.14.1所示。这个区域的线性尺度必须至少为 ξ , 因此它的体积为 ξ^d 。在这个区域的中心, 有一个向下的自旋, 而在这个区域之外, 自旋是向上的。所以梯度估计为

$$|\nabla x(\mathbf{r})| \sim |m_0(T)/\xi|$$

这个构型的自由能是

$$\begin{aligned} \Delta F &\sim \int |\nabla x(\mathbf{r})|^2 d^d \mathbf{r} \\ &\approx m_0(T)^2 \xi^{d-2} \sim |T - T_c|^{2\beta - (d-2)\nu}. \end{aligned}$$

如果 $\Delta F \gg kT$, 平均场理论有效。因此, 平均场理论在指数为负, 即对于 $d > d_c$ 的高维情况下成立, 其中 d_c 是上临界维数, 由下式给出

$$d_c = 2 + \frac{2\beta_{\text{MF}}}{\nu_{\text{MF}}}$$

其中下标“MF”表示平均场的值。在伊辛模型或海森堡模型中, $\beta_{\text{MF}} = 1/2$ 和 $\nu_{\text{MF}} = 1/2$, 得到 $d_c = 4$ 。对于渗流, 其中 $\beta_{\text{MF}} = 1$ 和 $\nu_{\text{MF}} = 1/2$, 得到 $d_c = 6$ 。在任何情况下, 当 $d > d_c$ 时, 与涨落区域相关的表面积是如此之大, 以至于创建这样一个区

域的自由能成本是令人望而却步的, 平均场理论是正确的. 对于 $d < d_c$ 来说, 涨落是重要的, 但这个论点并没有告诉我们如何考虑它们.

9.15 参数空间重正化群的定义

相变理论的困难在于它是一个真正的多体问题, 由于在临界点关联长度发散, 从而涉及无穷多粒子的关联, 这种关联无法归结为少数粒子间的关联. 因此, 必须找出一种减少自由度的办法. 平均场理论类型的宏观理论又很不充分. 前面一节的标度变换是把自由度串起来的一个很好的模型. 我们以此模型为例, 来介绍重正化群的基本概念和计算临界指数的方法.

设元胞哈密顿只有近邻相互作用, 耦合常数是 $K = \beta J$, 变成 $2 \times 2 \times 2$ 集团自旋模型后, 假定仍然只有近邻相互作用, 耦合常数变为:

$$K' = f(K)$$

假定 f 是解析函数, 如前节所述, 变成新的自旋模型后, 尺子变长了, 关联长度相应缩短.

$$\xi(K') = \frac{1}{2}\xi(K)$$

$T = T_c$ 时, $\xi \rightarrow \infty$. 假定 ξ 只有一个奇点, 则要求

$$f(K^*) = K^*.$$

即 $K^* = \beta_c J$ 为变换的“固定点”(fixed point). 在 K^* 附近作展开.

$$f(K) = f(K^*) + \lambda(K - K^*) + \dots$$

则由 $f(K^*) = K^*$ 得

$$f(K) - K^* = \lambda(K - K^*)$$

由临界指数的定义

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

$$\frac{\xi(f(K))}{\xi(K)} = \frac{1}{2} = \frac{(f(K) - K^*)^{-\nu}}{(K - K^*)^{-\nu}} = \lambda^{-\nu}$$

由此求得:

$$\nu = \ln 2 / \ln \lambda$$

这是一个十分简化的模型, 但它体现了 RG 的基本思想和基本方法, 不是直接去计算配分函数, 而是研究那些使配分函数保持不变的变换性质, 它们构成一个半群, 从群的性质中抓住相变的本质特征.

关联长度 $\xi \rightarrow \infty$ 本是一件“坏事”，现在变成了好事，因为它在标度变换之下不变，即有固定点 K_c 。这里的情形与粒子物理，原子物理中的对称性所起的作用相似。如中心力场中角动量守恒，能级对磁量子数简并。加上破坏对称的微扰后，可产生量子态间的跃迁，从对称性分析就可以得到诸如跃迁的选择定则等十分有用的信息。这里利用 T_c 时的标度不变性，通过把变换进行线性化求得 T_c 附近的行为。

注意，从 $f(K)$ 是解析函数出发，得出了关联长度对温度的非解析关系（ ν 不一定是整数，可能是无理数）。关键是 $f(K)$ 对 K 有“固定点”。

对于非线性变换固定点很容易出现。

如对于函数 $f(x) = \sqrt{x}$ ，则 $x' = f(x)$ 的变换具有固定点 $x^* = 1$ ；对于 $f(x) = 1 - \mu x^2$ ， $x' = f(x)$ 变换的固定点 $x^* = \frac{1}{2\mu}(1 \pm \sqrt{1 + 4\mu})$ 。注意到

$$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{x=x^*} = -2\mu x^* = \pm \sqrt{1 + 4\mu} - 1$$

当 $\sqrt{1 + 4\mu} - 1 < 1$ ，即 $\mu < \frac{3}{4}$ 时，该固定点稳定，此时，在固定点附近，变换的结果总是靠近固定点。当 $\mu > \frac{3}{4}$ 时，该固定点不稳定，在固定点附近，变换的结果总是远离固定点。

概括起来，重正化群分下面几步

1. 粗粒平均，缩小分辨率。
2. 尺寸和自旋重新标度，使与原来的模型一致。
3. 找固定点，线性化，计算临界指数。

下面给出较为严格的定义，一般可以考虑不止近邻作用，可包括次近邻等等，哈密顿由一组参数定义，记为 μ ，称为参数空间。

$$\mu = (K_1, K_2, \dots) \quad (9.15.1)$$

定义一个变换 R_b ， $b > 1$ ；其效果为前述的一、二两步，参数变成为 μ' ：

$$\mu' = (K'_1, K'_2, \dots) \quad (9.15.2)$$

记为： $\mu' = R_b \mu$ 。它分为两步：

第一步： $\beta H'(s) = K_b \beta H(s)$

第二步，重新标度： $x' = \frac{x}{b}$ ，关联长度 $\xi' = \frac{\xi}{b}$ 。即把系统的大小进行收缩，集团收缩到与元胞相等。

上述变换就称为重整化群变换，简记为 RG。显然， R_b 满足群的乘法关系， $R_b R_{b'} = R_{bb'}$ ，但不存在逆元，所以 RG 是半群，不能单独拿出来研究，而必须与其作用对象放在一起研究。

系统的自由能是:

$$e^{-Ng(\mu)} = e^{-\beta G(\mu)} = \sum_{\{s\}} e^{-\beta H(\{s\};\mu)}$$

做重正化群变换

$$\begin{aligned} e^{-Ng(\mu)} &= e^{-\beta G(\mu)} = e^{-\beta G(\mu')} = e^{-N'g(\mu') - Ng_n(\mu')} \\ &= \sum_{\{s'\}} e^{-\beta H_B(\{s'\};\mu')} \end{aligned}$$

其中

$$N' = \frac{N}{b^d} \quad (9.15.3)$$

$$g(\mu) = g_n(\mu') + \frac{g(\mu')}{b^d}, \quad \mu' = R_b\mu \quad (9.15.4)$$

$g_n(\mu')$ 为变换中的非奇异部分, 在早期的文献中, 这一项会被略去, 后来, 仔细的分析表明, 这一项也是很重要的, 这是因为 RG 变换要进行多次, 每次都会有一个 g_n , 而所有这些 g_n 加起来, 对临界行为也会有贡献. 重正化变换下, 自由能奇异部分的标度形式为

$$g(\mu) = b^{-d} g(R_b\mu) \quad (9.15.5)$$

重正化变换的固定点由下式决定

$$\mu^* = R_b\mu^* \quad (9.15.6)$$

在固定点附近, 假定重正化群变换是解析的, 可以作泰勒展开:

$$K'_\alpha - K_\alpha^* = \sum_{\beta} \left(\frac{\partial K'_\alpha}{\partial K_\beta} \right)_* (K_\beta - K_\beta^*) \quad (9.15.7)$$

定义:

$$\mathbf{T}_{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial K'_\alpha}{\partial K_\beta} \right)_* \quad (9.15.8)$$

有

$$\delta K'_\alpha = \mathbf{T}_{\alpha\beta} \delta K_\beta \quad (9.15.9)$$

设 \mathbf{T} 的右本征矢量为 \mathbf{e} , 称为标度场.

$$\mathbf{T}\mathbf{e} = \lambda\mathbf{e} \quad (9.15.10)$$

上式为线性化的重正化群变换. 在重正化群变换下

$$\mathbf{e}_\alpha^{(n+1)} = \lambda_\alpha \mathbf{e}_\alpha^{(n)} \quad (9.15.11)$$

经过重正化群变换, 长度的单位变为原来的 b 倍, 把本征值写为 $\lambda = b^y$, 当 $y > 0$ 时, $\lambda > 1$, 变换的结果是远离固定点, 对应的标度场称为有关场, 或有关参数; 当 $y < 0$ 时, $\lambda < 1$, 变换的结果是靠近固定点, 对应的标度场称为无关场, 或无关参数; 当 $y = 0$ 时, $\lambda = 1$, 变换的结果不变, 对应的标度场称为边缘场, 情况比较复杂.

用本征矢量 e 作为基矢量, 则参数偏离固定点的线性变化可以展开为

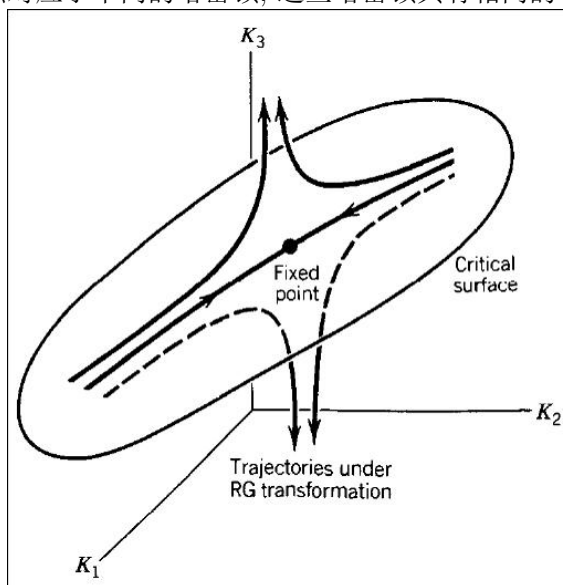
$$\delta\mu = \sum_{\alpha} t_{\alpha} e_{\alpha} \quad (9.15.12)$$

$$\delta\mu' = \sum_{\alpha} t_{\alpha} b^{y_{\alpha}} e_{\alpha} \quad (9.15.13)$$

在固定点附近, 自由能的奇异部分满足

$$g(t_1 e_1, t_2 e_2, \dots) = \frac{1}{b^d} g(b^{y_1} t_1 e_1, b^{y_2} t_2 e_2, \dots) \quad (9.15.14)$$

在物理参数的空间里, 固定点处在一个超曲面上, 超曲面由有关标度场 $e_{\alpha} = 0$ 决定. 这个超曲面称为临界面. 在临界面上的点经重正化群变换后趋于固定点. 临界面上的不同点对应于不同的哈密顿, 这些哈密顿具有相同的临界现象.



考虑 $h = 0$, 则系统内只有一个有关变量, 温度 t , 故应该只有一个 y 大于 0, 记为 y_1 .

$$\delta\mu' = t_1(t) b^{y_1} e_1 + O(b^{y_2}) \quad (9.15.15)$$

在临界点, $t = 0$, $\delta\mu' = 0$, 假定 $t_1(t)$ 是 t 的光滑函数, 则可以展开

$$t_1 = At + \dots \quad (9.15.16)$$

A 可以取为正数 (若 A 为负, 可以通过重新定义 e_1 , 把负号吸收到 e_1 中去). 于是

$$\delta\mu' = Atb^{y_1} e_1 + O(b^{y_2}) \quad (9.15.17)$$

$$g(At e_1, t_2 e_2, \dots) = \frac{1}{b^d} g(Atb^{y_1} e_1, b^{y_2} e_2, \dots) \quad (9.15.18)$$

经过多次 (n) 变换, 将会到达一个温度

$$t_0 = b^{ny_1} t \quad (9.15.19)$$

使得相邻的集团没有关联, 即 $\xi \sim 1$. 另一方面, 每变换一次, 关联长度收缩一个因子 $1/b$, $\xi' = \xi/b$.

$$\xi = b^n = \left(\frac{t_0}{t}\right)^{1/y_1}, \quad \text{即 } \nu = \frac{1}{y_1} \quad (9.15.20)$$

再看物态方程, 当 $h \neq 0$ 时, H 中加一项 $-h \int s(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$, 这一项在 RG 变换下自己变换, 没有来自其他项的贡献. 在 Kadanoff 变换下, 上式变为 $-h \int s(\mathbf{y}) d\mathbf{y}$. 对集团尺寸和自旋变量重新标度, 即 $\mathbf{y} = \frac{\mathbf{x}}{b}$, $\int d\mathbf{y} = b^d \int d\mathbf{x}$, 设自旋的标度因子为 $\lambda_b = b^a$, 即 $s_y = \lambda_b s_x$, 这样就有

$$-h \int d\mathbf{y} s(\mathbf{y}) = -h \lambda_b b^d \int d\mathbf{x} s(\mathbf{x}) = -h b^{a+d} \int d\mathbf{x} s(\mathbf{x}) \quad (9.15.21)$$

由此得到 h 的变换为

$$h' = h \lambda_b b^d = h b^{a+d} = h b^{y_h} \quad (9.15.22)$$

注意, 这里并没有具体给出 a 或 y_h , 这是需要求的量. 在不同的重整化方案中, 计算方式有所不同.

关联函数

$$C(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \sim \langle s_{\mathbf{x}} s_{\mathbf{x}'} \rangle = \int d^d p C(p) e^{i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}')}$$

在临界点附近,

$$C(p) \sim p^{-2+\eta}$$

RG 变换下, 第一步, p 的取值范围缩小, 第二步标度, 使 p 的范围复原, 即 $p \rightarrow p' \rightarrow b p' = p$. 所以, 在临界点附近, 第一步, $C(p)$ 变为 $p'^{-2+\eta}$, 第二步, 由 $p' = \frac{p}{b}$, 变为 $b^{2-\eta} p^{-2+\eta}$, 即

$$C(p, \mu) = b^{2-\eta} C(p, R_b \mu) \quad (9.15.23)$$

在实空间, $C(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ 是两个自旋相乘的平均, 在 RG 变换下只需要做自旋的标度变换, 即

$$C(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \mu) \sim b^{2a} C(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \mu') \sim b^{-d+2-\eta} C(\mathbf{x}, \mathbf{x}'; \mu') \quad (9.15.24)$$

第二步用到了 $C(p)$ 的变换关系, 以及 $C(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ 和 $C(p)$ 之间的变换关系, 即相差一个对于 p 的 d 维积分, 在标度变换时给出因子 b^{-d} . 这样, 就得到了自旋标度因子 a (或磁本征值 y_h) 与临界指数 η 之间的关系.

$$a = \frac{2-d-\eta}{2} \quad (9.15.25)$$

而

$$y_h = a + d = \frac{1}{2}(d - \eta) + 1 \quad (9.15.26)$$

当 $h = 0$ 时, 由:

$$m(\mu(T, 0)) = \langle s_{\mathbf{x}} \rangle_{\mu} = b^a m(R_b \mu)$$

有

$$m(\mu(T, h)) = b^a m \left(\mu^* + A \left(\frac{b}{\xi} \right)^{1/\nu} \mathbf{e}_1 + O(b^{y_2}) \right)$$

这就是自发磁化的标度关系. 取 $b = \xi$, 则

$$m \sim \xi^a = t^{-\nu a} = t^{\beta}$$

即, $a = -\frac{\beta}{\nu}$. $y_h = a + d = d - \frac{\beta}{\nu}$. 利用所得结果, 重正化群变换可以写成

$$R_b \mu(T, h) = \mu^* + A \left(\frac{b}{\xi} \right)^{1/\nu} \mathbf{e}_1 + hb^{d-\frac{\beta}{\nu}} \mathbf{e}_h + O(b^{y_2})$$

这样, 物态方程就有如下的标度形式

$$m(\mu(T, h)) = b^{-\frac{\beta}{\nu}} \left(\mu^* + A \left(\frac{b}{\xi} \right)^{1/\nu} \mathbf{e}_1 + hb^{d-\frac{\beta}{\nu}} \mathbf{e}_h + O(b^{y_2}) \right)$$

以 ξ 标度 (取 $b = \xi$), 有

$$m(t, h) = \xi^{-\frac{\beta}{\nu}} \hat{m}(h\xi^{d-\frac{\beta}{\nu}})$$

$T \rightarrow T_C$, $h \neq 0$ 时, 令 $h\xi^{d-\frac{\beta}{\nu}} = 1$

$$m(\mu(T, h)) = h^{\frac{\beta}{d\nu-\beta}} m(\mu^* + \mathbf{e}_h + O(b^{y_2}/y_h))$$

h 很小时, $m(\mu(T, h)) \sim h^{1/\delta}$,

$$\delta = \frac{\beta}{d\nu - \beta}$$

磁化率 $\chi \sim C(p \rightarrow 0)$, 所以,

$$\chi \sim b^{2-\eta} C(p, R_b \mu) = \xi^{2-\eta} \hat{\chi} \sim t^{-\nu(2-\eta)} = t^{-\gamma}$$

得到

$$\gamma = \nu(2 - \eta)$$

$h = 0$, 自由能标度为

$$g(t, 0) = \xi^{-d} \hat{g} \sim t^{\nu d} \hat{g}$$

求二次导数, 得到比热为

$$c_h = \frac{d^2 g}{dt^2} \sim t^{\nu d - 2}$$

即: $\alpha = 2 - \nu d$

总结以上所得:

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{1}{y_1} \\ y_h &= \frac{1}{2}(d - \eta) + 1 = d - \frac{\beta}{\nu} \end{aligned} \quad (9.15.27)$$

$$\text{即 } \eta = d - 2y_h + 2$$

而各个指数之间满足:

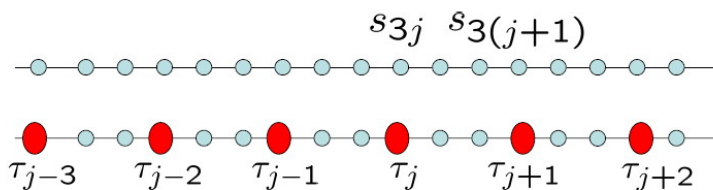
$$\begin{aligned} \gamma &= \nu(2 - \eta) \\ \beta &= \frac{1}{2}\nu(d - 2 + \eta) \\ \delta &= \frac{\beta}{d\nu - \beta} = \frac{d - 2 + \eta}{d + 2 - \eta} \\ \alpha &= 2 - \nu d \end{aligned} \quad (9.15.28)$$

做适当变换, 就得到了标度假定得到的标度关系. 在重整化群变换的基础上, 自然得到了标度假定, 从这个意义上, 可以认为重整化群证明了标度假定. 这样, 只要求得 y_1 和 y_h , 所有的临界指数均可求出.

9.16 坐标空间的重正化群 (PSRG)

在这一节, 介绍 PSRG, 先介绍最简单的 decimation 方法 (以一维 Ising Model 为例), 然后介绍集团展开方法 (以二维 Ising Model Δ 格子为例).

9.16.1 一维 Decimation 方法



取 $b = 3$

第一步, Kadanoff 变换

$$\beta H = -K \sum_i s_i s_{i+1}$$

$$\begin{aligned}
Z_C &= \sum_{\{s_i\}} e^{K \sum_i s_i s_{i+1}} \\
&= \sum_{\{\tau_j\}} \sum_{\{s_i\}} \delta_{\tau_j s_j} e^{K \sum_i s_i s_{i+1}} \\
&= \sum_{\{\tau_j\}} \prod_{j=1}^{N'/3} \sum_{\begin{cases} s_{3j+1} = \pm 1 \\ s_{3j+2} = \pm 1 \end{cases}} e^{K(\tau_j s_{3j+1} + s_{3j+1} s_{3j+2} + s_{3j+2} \tau_{j+1})} \\
&= \sum_{\{\tau_j\}} \prod_{j=1}^{N'/3} \sum_{\begin{cases} s_{3j+1} = \pm 1 \\ s_{3j+2} = \pm 1 \end{cases}} (\cosh K + \tau_j s_{3j+1} \sinh K)(\cosh K + s_{3j+1} s_{3j+2} \sinh K) \\
&\quad (\cosh K + s_{3j+2} \tau_{j+1} \sinh K) \\
&= \sum_{\{\tau_j\}} \prod_{j=1}^{N'} 2^2 [\cosh^3 K + \tau_j \tau_{j+1} \sinh^3 K] \\
&= \sum_{\{\tau_j\}} \prod_{j=1}^{N'} \frac{2^2 (\cosh K)^3}{\cosh \tilde{K}} \left(\cosh \tilde{K} + \tau_j \tau_{j+1} \sinh \tilde{K} \frac{\tanh^3 K}{\tan k \tilde{K}} \right)
\end{aligned}$$

令: $\frac{\tanh^3 K}{\tanh \tilde{K}} = 1$, $\tilde{K} = \tanh^{-1} \tanh^3 K$, 则

$$\begin{aligned}
Z_C &= \sum_{\{\tau_j\}} \prod_{j=1}^{N'} \frac{(2 \cosh K)^3}{2 \cosh \tilde{K}} \left(\cosh \tilde{K} + \tau_j \tau_{j+1} \sinh \tilde{K} \right) \\
&= \left[\frac{2 \cosh K}{(2 \cosh \tilde{K})^{1/3}} \right]^N \sum_{\{\tau_j\}} \prod_j^{N'} (\cosh \tilde{K} + \tau_j \tau_{j+1} \sinh \tilde{K}) \\
&= e^{N \ln \frac{2 \cosh K}{[2 \cosh \tilde{K}]^{1/3}}} \sum_{\{\tau_j = \pm 1\}} e^{\tilde{K} \sum_{j=1}^{N'} \tau_j \tau_{j+1}} \\
&\sim \sum_{\{\tau_j = \pm 1\}} e^{\tilde{K} \sum_{j=1}^{N'} \tau_j \tau_{j+1}}
\end{aligned}$$

对于一般的 b , 有 $\tilde{K} = \tanh^{-1} \tanh^b K$, 可以延拓到 b 为连续变量.

第二步, 求固定点,

$$\begin{aligned}
K^* &= \tanh^{-1} \tanh^b K^* \\
K^* &= \begin{cases} 0 \\ \infty \end{cases}
\end{aligned}$$

$$\frac{\partial \tilde{K}}{\partial K} = \frac{1}{1 - \tanh^{2b} K} \cdot b \tanh^{b-1} K \cdot \frac{1}{\cosh^2 K} \Bigg|_{K^* = \begin{cases} 0 \\ \infty \end{cases}} = \begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases} = \begin{cases} b^{-\infty} \\ b^0 \end{cases}$$

$$\left[\frac{b(1 - \tanh^2 K)}{1 - \tanh^{2b} K} \Big|_{\tanh K \rightarrow 1} = \frac{-2b\alpha}{-2b\alpha^{2b-1}} \Big|_{\alpha \rightarrow 1} = 1 \right]$$

$K = 0$ 时, $y_1 = -\infty < 0$, 是无关固定点, 不是相变点.

$K = \infty$ 时, $y_1 = 0$, 有点象临界点, ($T = 0$)

临界指数:

$$\alpha = \frac{2y_1 - d}{y_1} = -\infty$$

$$\nu = \frac{1}{y_1} = \infty$$

Decimation 的特点

缺点: 对于二维系统, 变换后, $H[s]$ 与 $H'[s']$ 的形式不一样, 所以, 直接推广到二维及以上有困难.

优点:

1. 方法简单明了, (对 1D), 可以用作其它一维问题, 如电子结构, 无序链的处理, 等等.
2. 可与其它方法结合用于高维, 如 Migdal - Kadanoff 方法等, 见: [?, ?, ?, ?]

9.16.2 二维集团展开法

把温度因子吸收进哈密顿量, 定义

$$\tilde{H} = -\beta H = K \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j + h \sum_i s_i$$

其中

$$K = J/kT, \quad h = \mu B/kT$$

配分函数

$$Z_C = \sum_{\{s_i\}} e^{\tilde{H}}$$

总自由能

$$F = -kT \ln Z_C = F(T, B) = F(K, h)$$

由下述八步来介绍此模型的 PSRG.

1. 划分 Kadanoff 集团,
2. 划分有效哈密顿,
3. 规定新的集团自旋,
4. 定义部分迹 (P,T),
5. 近似计算 (P,T),
6. 找出 RG,
7. 确定 RG 的固定点,
8. 计算临界指数.

下面考虑二维 Δ 格点上的 Ising 模型, 逐点说明.

1. 划分 Kadanoff 集团:

设原来为 Δ 晶格, 每个格点上一个自旋, 记为 s_i , 晶格常数为 a . 取若干个格点 (site) 构成集团 (block), 如图是一种最简单的选择, 每个集团包括三个格点, 若把集团看成单元, 仍为三角晶格. 集团的间距成为 ba , 其中 $b = \sqrt{3}$. 总的集团数

$$N' = Nb^{-d} = \frac{N}{3}$$

集团的晶格常数

$$a' = \sqrt{3}a$$

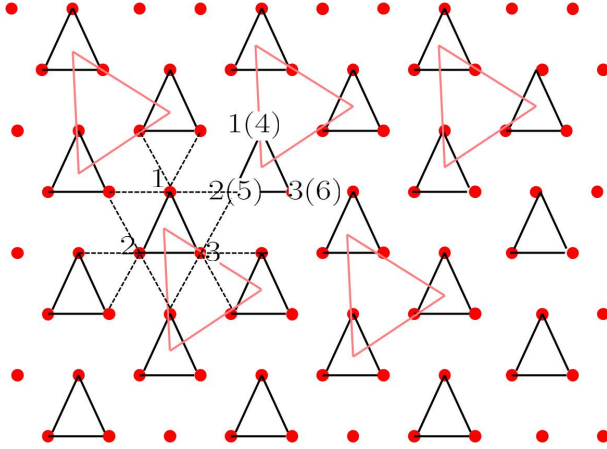
这只是一种可能的划分, 并不唯一, 可以取更大的集团, 例如可选包括 7, 9 ... 个格点的更大的集团, 增大集团将增加计算工作量, 但能够提高计算精度.

2. 划分有效哈密顿:

把 \tilde{H} 分为二部分

$$\begin{aligned}\tilde{H} &= H_0 + V \\ H_0 &= K \{ (s_1 s_2 + s_2 s_3 + s_3 s_1) + (s_4 s_5 + s_5 s_6 + s_6 s_4) + \cdots \} \\ V &= K \{ s_1 s_5 + s_3 s_5 + \cdots \} + h \sum_i s_i\end{aligned}$$

H_0 代表所有集团内格点自旋的相互作用, V 代表所有集团, 集团互作用及外场中的 Zeeman 能, 下面可看到, H_0 部分可严格求解, 而 V 只能近似处理. (h 项可严格处理, 但为了与原哈密顿一致, 还需对 h 展开).



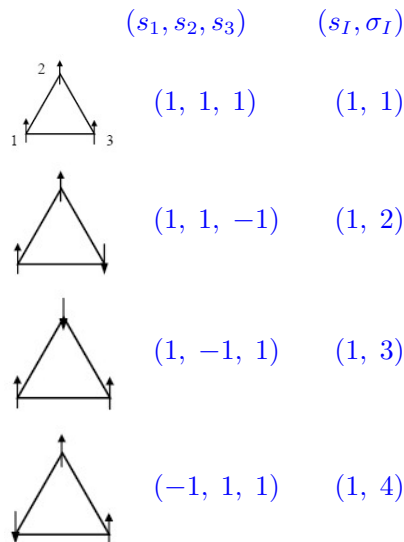
3. 规定新的集团自旋变量:

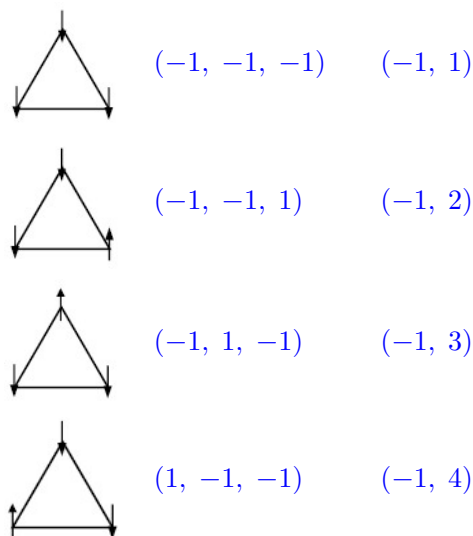
为了能够用集团描写代替原来的格点描写, 需规定集团自旋变量, 这里采用多数规则 (majority rule), 即规定集团的自旋为

$$s_I = \text{Sign}(s_1^I + s_2^I + s_3^I)$$

s_i^I 表示第 I 个集团内的第 i 个格点的自旋.

引入内部自由度 σ_I , 标记每个给定集团自旋中的格点自旋状态, 如图所示:





即有对应关系

$$\{s_i\} \rightarrow \{s_I, \sigma_I\}$$

4. 定义部分迹 $P.T$ (partial trace)

把配分函数 $Z_C = \sum_{\{s_i\}} e^{H(s_i)} = \sum_{\{s_i\}} e^{H_0+V}$ 用集团自旋描写

$$Z_C = \sum_{\{s_I\}} \sum_{\{\sigma_I\}} 'e^{H_0+V}$$

定义部分迹为对于内部自由度的求和:

$$(P.T) = \sum_{\{\sigma_I\}} 'e^{H_0+V} \equiv e^{H'(s_I)}$$

“'”表示固定 $\{s_I\}$ 组态下所有 σ_I 的求和. 因为这是对于 s_I 固定, 仅对集团内自由度求和, 故称为部分迹 ($P.T$).

于是集团哈密顿为

$$H'(s_I) = \ln(P.T)$$

而配分函数用集团哈密顿量表示为

$$Z_C = \sum_{\{s_I\}} e^{H'(s_I)}$$

5. 计算部分迹 (P.T):

由定义:

$$(P.T) = A \langle e^V \rangle_0 = e^{-H'_I(s_I)}$$

其中

$$A = \sum_{\{\sigma_I\}} 'e^{H_0}, \quad \langle \dots \rangle_0 = \frac{\sum_{\{\sigma_I\}} '(\dots) e^{H_0}}{\sum_{\{\sigma_I\}} 'e^{H_0}}$$

对 V 展开:

$$\langle e^V \rangle_0 = \left\langle 1 + V + \frac{1}{2!} V^2 + \frac{1}{3!} V^3 + \dots \right\rangle_0$$

于是, 部分迹为

$$(P.T) = A \langle e^V \rangle_0 = A \left(1 + \langle V \rangle_0 + \frac{1}{2!} \langle V^2 \rangle_0 + \dots \right)$$

由此得到集团哈密顿

$$\begin{aligned} H'_I(s_I) &= \ln(P.T) \\ &= \ln A + \ln \left(1 + \langle V \rangle_0 + \frac{1}{2!} \langle V^2 \rangle_0 + \dots \right) \\ &= \ln A + \langle V \rangle_0 + \frac{1}{2!} (\langle V^2 \rangle_0 - \langle V \rangle_0^2) + \dots \end{aligned}$$

上式称为累积展开 (集团展开方法)。

下面计算各项:

$$A = \sum_{\{\sigma_I\}} 'e^{H_0}$$

由于

$$H_0 = \sum_{I=1}^{N'} H_0^I$$

其中

$$H_0^I = K(s_1^I s_2^I + s_2^I s_3^I + s_3^I s_1^I)$$

于是

$$A = \sum_{\{\sigma_I\}} ' \prod_{I=1}^{N'} e^{H_0^I} = \prod_{I=1}^{N'} \sum_{\sigma_I=1}^4 'e^{H_0^I}$$

当 $s_I = 1$ 时,

$$\sum_{\sigma_I=1}^4 'e^{H_0^I} = e^{3K} + 3e^{-K}$$

当 $s_I = -1$ 时,

$$\sum_{\sigma_I=1}^4 'e^{H_0^I} = e^{3K} + 3e^{-K}$$

所以,

$$A = (e^{3K} + 3e^{-K})^{N'}$$

$$\langle V \rangle_0 = K \sum_{\langle I, J \rangle} (\langle s_1^I s_2^J \rangle_0 + \langle s_3^I s_2^J \rangle_0) + h \sum_{I=1}^{N'} (\langle s_1^I \rangle_0 + \langle s_2^I \rangle_0 + \langle s_3^I \rangle_0)$$

H_0 中不包括集团之间相互作用, 集团中的 3 个格点等价且不同集团之间的自旋对于 H_0 没有关联. 于是有

$$\begin{aligned} \langle s_1^I s_2^J \rangle_0 &= \langle s_1^I \rangle_0 \langle s_2^J \rangle_0 \\ \langle s_1^I \rangle_0 &= \langle s_2^I \rangle_0 = \langle s_3^I \rangle_0 \end{aligned}$$

这样就有

$$\langle V \rangle_0 = 2K \sum_{\langle I, J \rangle} \langle s_1^I \rangle_0 \langle s_1^J \rangle_0 + 3h \sum_{I=1}^{N'} \langle s_1^I \rangle_0$$

当 $s_I = +1$ 时,

$$\langle s_1^I \rangle_0 = \frac{e^{3K} + e^{-K}}{e^{3K} + 3e^{-K}}$$

当 $s_I = -1$ 时,

$$\langle s_1^I \rangle_0 = -\frac{e^{3K} + e^{-K}}{e^{3K} + 3e^{-K}}$$

综合上面的结果得到

$$\langle s_1^I \rangle_0 = \frac{e^{3K} + e^{-K}}{e^{3K} + 3e^{-K}} s_I$$

由此求得

$$\langle V \rangle_0 = 2K \left(\frac{e^{3K} + e^{-K}}{e^{3K} + 3e^{-K}} \right)^2 \sum_{\langle I, J \rangle} s_I s_J + 3h \left(\frac{e^{3K} + e^{-K}}{e^{3K} + 3e^{-K}} \right) \sum_I s_I$$

仅限于这一阶, 高阶的计算需要更多的工作量.

6. 找出 RG 变换:

如果只保留到一阶累积量, 则近似地有

$$H' \approx \ln A + K' \sum_{\langle I, J \rangle} s_I s_J + h' \sum_I s_I$$

这里:

$$K' = 2K \left(\frac{e^{3K} + e^{-K}}{e^{3K} + 3e^{-K}} \right)^2$$

$$h' = 3h \left(\frac{e^{3K} + e^{-K}}{e^{3K} + 3e^{-K}} \right)$$

这就是 $\mu' = R_{\sqrt{3}}\mu$ 的 R 变换, 这里的参数空间 $\mu' = (K', h')$, $\mu = (K, h)$.

注意, 此处并未做自旋的重新标度, 这是因为构造集团自旋的规则中, 已经保持自旋总是取 ± 1 . 长度变量没有明显出现, 隐含已做重新标度.

7. 确定固定点:

由 $\mu^* = R_{\sqrt{3}}\mu^*$ 确定变换的固定点, 即

$$K^* = 2K^* \left(\frac{e^{3K^*} + e^{-K^*}}{e^{3K^*} + 3e^{-K^*}} \right)^2$$

$$h^* = 3h^* \left(\frac{e^{3K^*} + e^{-K^*}}{e^{3K^*} + 3e^{-K^*}} \right)$$

固定点方程有如下的解, 分别是:

$$(1) \quad K^* = 0, \quad \infty, \quad \frac{1}{4} \ln(1 + 2\sqrt{2}) \simeq 0.34$$

$$(2) \quad h^* = 0, \quad \infty$$

即

$$K^* = \frac{J}{kT^*} \Rightarrow \begin{cases} K^* = 0, & K^* = \infty, & K^* = 0.34 \\ T^* = \infty, & T^* = 0, & \frac{J}{kT_c} = 0.34 \end{cases}$$

已知临界温度的精确解为 $\frac{J}{kT_c} \approx 0.27$, 这里得到的合理解 0.34 的误差为 26%. 另一方面, 平均场近似得到结果是 $\frac{J}{kT_c} = 0.17$, 误差为 37%. 所以, 这个结果比平均场好!

8. 计算临界指数:

$K^* = 0.34, h^* = 0$ 对应于临界点, 在此固定点把 RG 变换线性化, 得到

$$T = \begin{pmatrix} \frac{\partial K'}{\partial K} & \frac{\partial K'}{\partial h} \\ \frac{\partial h'}{\partial K} & \frac{\partial h'}{\partial h} \end{pmatrix}_{\substack{K=K^* \\ h=h^*}} = \begin{pmatrix} 1.62 & 0 \\ 0 & 2.12 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{3}^{y_1} & 0 \\ 0 & \sqrt{3}^{y_2} \end{pmatrix}$$

由此读出本征值

$$y_t = 0.88, \quad y_h = 1.36$$

利用(9.15.20), (9.15.26), 求得临界指数为

$$\nu = \frac{1}{y_t} = 1.14$$

$$\eta = 2 - 2y_h + 2 = 1.28$$

再由标度关系得到

$$\alpha = -0.27, \quad \beta = 0.73, \quad \gamma = 0.82, \quad \delta = 2.13$$

二维 Ising 模型的精确解结果为

$$\nu = 1, \quad \eta = \frac{1}{4}, \quad \delta = 15, \quad \gamma = \frac{7}{4}, \quad \beta = \frac{1}{8}, \quad \alpha = 0(\text{对数发散})$$

而平均场的结果是:

$$\nu = \frac{1}{2}, \quad \eta = 0, \quad \delta = 3, \quad \gamma = 1, \quad \beta = \frac{1}{2}, \quad \alpha = 0(\text{有限跳跃})$$

在计算中, 只考虑了二个参数, 临界面成为一个点, 即固定点, 当考虑多于二个参数时, 便出现临界面.

我们看到, 上述结果很不好, 这是可以预料的, 一方面, 只取了 3 个格点构成集团, 另一方面, 只取了一级累积展开.

可以在上述的两个方面改进结果,

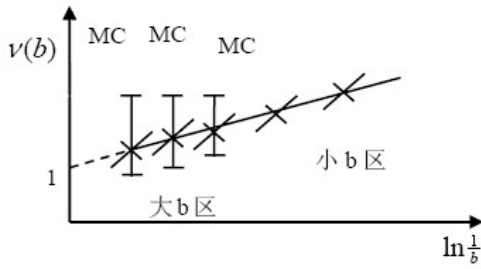
1. 计算高阶累积, 这种作法改进不大而工作量剧增, 下面给出一张计算结果和工作量表:

	K_c	时间
1 一级	0.34	1 小时
2 一级	0.26	1 天
3 一级	0.30	2 年
4 一级	?	10^3 年
精确值	0.27	

从这张表可以得到什么结论?

RSRG 是一个不好的近似, 除个别例子之外, 对实际应用结果并不太好. RSRG 的近似不能控制, 这是因为我们即无关于累积展开的收敛定理, 也无关于收敛速度的定理, 缺乏理论而只知道如何做.

2. 选取较大的集团, 小集团解析作, 大集团用 Monte Carlo 作, 其结果如下图.



$\nu(b)$ 与 $\ln \frac{1}{b}$ 成一直线, 交点为 1, 与精确结果相同. 但另一个临界指数 η 与 h 有关, 改进不大, 其主要原因是集团自旋处理的不好, 因为 y_h 与 $\langle s \rangle$ 相联系.

9.17 动量空间的重正化群 (MSRG), s^4 Model

在这一节, 以 GL 哈密顿(9.12.1)为例, 把动量空间的重正化群 (MSRG) 演示一下, 为了清楚起见, 将分下面 10 步来讨论.

把(9.12.1)变换到动量空间, 得到

$$\beta H = \frac{1}{2} \int d\mathbf{p} (\rho + c p^2) s_{\mathbf{p}} s_{-\mathbf{p}} + u \frac{1}{(2\pi)^{3d}} \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_3 d\mathbf{p}_4 s_{\mathbf{p}_1} s_{\mathbf{p}_2} s_{\mathbf{p}_3} s_{\mathbf{p}_4} \delta(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3 + \mathbf{p}_4)$$

在上式中, 自旋的标度并未固定, 通过对自旋的适当标度, 可以使得哈密顿中 p^2 的系数为 $\frac{1}{2}$, 这总是可以做到的. 这样, 在无需引进 $h s$ 一项的前提下, 也能通过固定这个系数为 1而得到 y_h .

经过标度, 哈密顿量成为:

$$\tilde{H} \equiv \beta H = \frac{1}{2} \int (\rho + p^2) s_{\mathbf{p}} s_{-\mathbf{p}} + u \int s_1 s_2 s_3 s_4 (2\pi)^d \delta(1 + 2 + 3 + 4) \quad (9.17.1)$$

这里为简化符号用 1, 2, ...代表 $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots$, 而积分测度则省去不写. 对于积分号内的每个积分有积分测度

$$\int = \int \frac{d^d \mathbf{p}}{(2\pi)^d} \dots$$

第二项对 $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3, \mathbf{p}_4$ 积分, 即

$$\int s_1 s_2 s_3 s_4 (2\pi)^d \delta(1+2+3+4) = \int \frac{d\mathbf{p}_1}{(2\pi)^d} \frac{d\mathbf{p}_2}{(2\pi)^d} \frac{d\mathbf{p}_3}{(2\pi)^d} \frac{d\mathbf{p}_4}{(2\pi)^d} s_{\mathbf{p}_1} s_{\mathbf{p}_2} s_{\mathbf{p}_3} s_{\mathbf{p}_4} (2\pi)^d \delta(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_3 + \mathbf{p}_4)$$

对于 p 的积分, 是有上限的, 可以重新标度, 使其为单位球内的积分, 同样, 通过重新标度, 使 p^2 前的系数为 $\frac{1}{2}$.

第一步, 划分波矢空间, 取标度因子为 b

长波长区对应 $0 \leq p \leq \frac{1}{b}$, 短波长区对应 $\frac{1}{b} < p \leq 1$. 与此相对应, 自旋变量 $s_{\mathbf{p}}$ 分为长波分量 $L_{\mathbf{p}}$ 和短波分量 $\sigma_{\mathbf{p}}$

$$s_{\mathbf{p}} = \sigma_{\mathbf{p}} + L_{\mathbf{p}}$$

其中

$$\sigma_p = \begin{cases} s_p & \frac{1}{b} < p \leq 1 \\ 0 & 0 \leq p \leq \frac{1}{b} \end{cases}$$

$$L_p = \begin{cases} L_p & 0 \leq p \leq \frac{1}{b} \\ 0 & \frac{1}{b} < p \leq 1 \end{cases}$$

第二步, 划分有效哈密顿:

把 $s_p = \sigma_p + L_p$ 代入(9.17.1)的哈密顿得到:

$$\tilde{H} = H_0(\sigma) + H_0(L) + H_I(\sigma) + H_I(L) + H_I(\sigma, L) \quad (9.17.2)$$

其中:

$$H_0(\sigma) = \frac{1}{2} \int (\rho + p^2) \sigma_p \sigma_{-p}$$

$$H_0(L) = \frac{1}{2} \int (\rho + p^2) L_p L_{-p}$$

$$H_I(\sigma) = u \int \sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \sigma_4 (2\pi)^d \delta(1 + 2 + 3 + 4)$$

$$H_I(L) = u \int L_1 L_2 L_3 L_4 (2\pi)^d \delta(1 + 2 + 3 + 4)$$

$$H_I(\sigma, L) = u \int [\{4 \sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 L_4 + 6 \sigma_1 \sigma_2 L_3 L_4 + 4 \sigma_1 L_2 L_3 L_4\} (2\pi)^d \delta(1 + 2 + 3 + 4)] \quad (9.17.3)$$

第三步, 定义部分积 $P.T$

配分函数为:

$$Z_C = \int [dL_p] e^{-\tilde{H}(s)} = \int [ds_p] e^{-H(L) - H_I(L)} A(L)$$

其中部分迹 $A(L)$ 定义为:

$$P.T = A(L) = \int [d\sigma_p] e^{-H_0(\sigma) - H_I(\sigma) - H_I(\sigma, L)}$$

第四步, 累积展开计算部分迹及有效相互作用哈密顿 $H'_I(L)$,

部分迹可以写为:

$$P.T = A(L) = \int [d\sigma_p] e^{-H_0(\sigma)} e^{-H_I(\sigma)} e^{-H_I(\sigma, L)}$$

$$= C \langle e^{-H_I(\sigma) - H_I(\sigma, L)} \rangle_0 = e^{-H'_I(L)}$$

其中:

$$C = \int [d\sigma_p] e^{-H_0(\sigma)}$$

$$\langle \dots \rangle_0 = \frac{1}{C} \int [d\sigma_p] e^{-H_0(\sigma)} (\dots)$$

对短波部分做展开

$$\langle e^{-H_I(\sigma) - H_I(\sigma, L)} \rangle_0 = 1 - \langle H_I(\sigma) + H_I(\sigma, L) \rangle_0 + \frac{1}{2} \langle (H_I(\sigma) + H_I(\sigma, L))^2 \rangle_0 + \dots$$

则得到短波修正部分的集团哈密顿量的累积展开为

$$H'_I(L) = -\ln A(L)$$

$$= -\ln C - \ln \left(1 - \langle H_I(\sigma) + H_I(\sigma, L) \rangle_0 + \frac{1}{2} \langle (H_I(\sigma) + H_I(\sigma, L))^2 \rangle_0 + \dots \right)$$

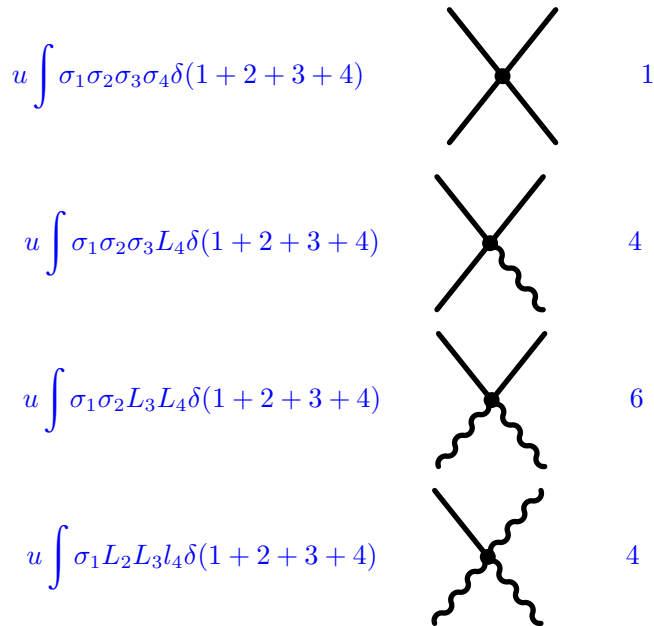
$$= -\ln C + \langle H_I(\sigma) + H_I(\sigma, L) \rangle_0 - \frac{1}{2} \langle (H_I(\sigma) + H_I(\sigma, L))^2 \rangle_0$$

$$+ \frac{1}{2} \left[\langle H_I(\sigma) + H_I(\sigma, L) \rangle_0^2 \right] + \dots$$

第五步, 图形规则: 一阶累积展开,

$$\langle H_I(\sigma) H_I(\sigma, L) \rangle_0$$

在 $H_I(\sigma) + H_I(\sigma, L)$ 中, 共有下列各项, 每项用一个图形顶角表示



直线代表长波分量, 波纹线代表短波分量, 每个顶角贡献一个因子 u , 外加顶角的系数, 列于顶角后面. 每个顶角的总动量为 0.

由于

$$H_0(\sigma) = \frac{1}{2} \int_p (\rho + p^2) \sigma_p \sigma_{-p}$$

奇数个 σ_p 的平均值为 0, 而偶数个 σ_p 的平均值有下述 Wick 定理, 请大家自己证明一下.

$$\langle \sigma_1 \sigma_2 \cdots \sigma_{2n} \rangle_0 = \langle \sigma_1 \sigma_2 \rangle_0 \langle \sigma_3 \sigma_4 \rangle_0 \cdots \langle \sigma_{2n-1} \sigma_{2n} \rangle_0 + \text{Permutations}$$

而

$$\langle \sigma_{p_1} \sigma_{p_2} \rangle_0 = \frac{(2\pi)^d}{\rho + p_1^2} \delta(p_1 + p_2)$$

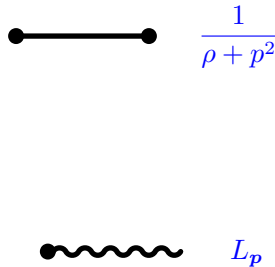
于是:

$$\begin{aligned} \langle H_I(\sigma) + H_I(\sigma, L) \rangle_0 &= 3u \int \langle \sigma_{p_1} \sigma_{p_2} \rangle_0 \langle \sigma_{p_3} \sigma_{p_4} \rangle_0 (2\pi)^d \delta(1 + 2 + 3 + 4) \\ &\quad + 6u \int \langle \sigma_{p_1} \sigma_{p_2} \rangle_0 L_{p_3} L_{p_4} (2\pi)^d \delta(1 + 2 + 3 + 4) \\ &= 3u \int_{>} \frac{1}{\rho + p_1^2} \int_{>} \frac{1}{\rho + p_3^2} + 6u \int_{>} \frac{1}{\rho + p_1^2} \int_{<} L_p L_{-p} \quad (9.17.4) \\ &= 3 \quad \text{[Diagram: two circles connected at a point]} \quad + 6 \quad \text{[Diagram: a wavy line]} \end{aligned}$$

最后一行给出了前一行的图形表示. 这里:

$$\begin{aligned} \int_{>} &= \int_{\frac{1}{b} < p \leq 1} \\ \int_{<} &= \int_{p < \frac{1}{b}} \end{aligned}$$

图形规则, 两个端点均于其他线 (或自己) 相连的线为内线, 一个端点自由的线为外线, n 级图为所有实线为内线, 波纹线为外线, n 个顶点的图. 每条线对应


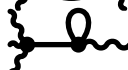


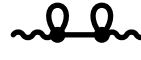




每个顶点给一因子 u , n 阶图包含一总体因子 $\frac{(-1)^{n-1}}{n!}$, 然后对每个图, 乘以其顶点系数和对称系数, 并对独立动量积分. 如(9.17.4)的两个图, 第一个, 顶点上有四条线, 选出两个连成内线, 有 $\frac{4!}{2!2!} = 6$ 种方式, 剩下的两个连接成内线, 一种方式. 图形有对称性, 两个圈交换后不变, 在乘以 2, 得到对称数为 3, 顶点系数为 1, 最后得系数 3; 第二个图, 对称系数为 1, 顶点系数为 6, 得系数 6. 下一步针对二阶图, 再给出计算对称系数的例子.

第六步, 计算二阶累积:

二阶项的图形表示如下

$$\frac{1}{2} \langle (H_I(\sigma) + H_I(\sigma, L))^2 \rangle = \frac{1}{2} \left\{ \left[3 \text{ (loop)} + 6 \text{ (loop)} \right]^2 + 72 \text{ (diagram)} \right. \\ + 48 \text{ (diagram)} + 16 \text{ (diagram)} + 96 \text{ (diagram)} \\ + 72 \text{ (diagram)} + 144 \text{ (diagram)} \\ \left. + 72 \text{ (diagram)} + 24 \text{ (diagram)} \right\}$$

括号外是总体因子 $(-1)^2/2! = 1/2$, 图  每个顶点二条直线, 有 2 种连接方式, 顶点系数为 $6 \times 6 = 36$, 得到系数 72;  的对称数为 3, 顶点系数为 16, 得到系数 48; 图  对称数为 6, 顶点系数为 16, 得到系数 96,  对称数为 $6 \times 2 = 12$, 顶点系数 6, 得到系数 72;  对称数为 9, 顶点系数 16, 得系数 144;  对称数 $6 \times 6 \times 2 = 72$, 顶点系数 1;  对称数 $4 \times 3 \times 2 \times 1 = 24$, 顶点系数 1.

分析: 一次项的平方给出不相连图, 正好与累积展开中的评分项中的对应项相消. 第二行的第一项为 0, 这是因为第二个顶点的长波圈自身以满足动量守恒, 而零两条线分属长、短波, 动量不可能相同. 第二个图有六个外线, 对应于哈密顿中的高阶项,

在计算 η 时需要, 这里可以略去. 第三个图和第三行的第一图是对于二次项的高阶修正, 在做下一阶计算时需要保留. 第三行第二图因动量守恒而为 0. 最后两图是真空图, 给出常数, 不考虑. 所以, 实际上只需要计算一个图

$$72 \text{ (diagram)} = 72u^2 \int \frac{1}{\rho + q^2} \frac{1}{\rho + (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 - \mathbf{q})^2} L_{\mathbf{p}_1} L_{\mathbf{p}_2} L_{\mathbf{p}_3} L_{\mathbf{p}_4} (2\pi)^d \delta(1 + 2 + 3 + 4)$$

在上述积分中, 把 $\frac{1}{\rho + (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 - \mathbf{q})^2}$ 对 $\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2$ 展开并只取最低项, 这一点在下面考虑的

$$\varepsilon = 4 - d$$

为小量时的一阶展开下是成立的.

于是:

$$\text{上式} = 72u^2 \int \frac{1}{(\rho + q^2)^2} L_{\mathbf{p}_1} L_{\mathbf{p}_2} L_{\mathbf{p}_3} L_{\mathbf{p}_4} (2\pi)^d \delta(1 + 2 + 3 + 4)$$

二阶累积为:

$$-36u^2 \int \frac{1}{(\rho + q^2)^2} L_{\mathbf{p}_1} L_{\mathbf{p}_2} L_{\mathbf{p}_3} L_{\mathbf{p}_4} (2\pi)^d \delta(1 + 2 + 3 + 4)$$

令:

$$f(\rho) = \int \frac{1}{\rho + q^2}$$

$$f'(\rho) = - \int \frac{1}{(\rho + q^2)^2}$$

则:

$$H'_I(L) = 6uf(\rho) \int L_{\mathbf{p}} L_{-\mathbf{p}} + 36u^2 f'(\rho) \int L_{\mathbf{p}_1} L_{\mathbf{p}_2} L_{\mathbf{p}_3} L_{\mathbf{p}_4} (2\pi)^d \delta(1 + 2 + 3 + 4) + \text{const.}$$

变换后的哈密顿

$$\begin{aligned} H' &= H_0(L) + H_I(L) + H'_I(L) \\ &= \frac{1}{2} \int (\rho + 12uf(\rho) + p^2) L_{\mathbf{p}} L_{-\mathbf{p}} \\ &\quad + (u + 36u^2 f'(\rho)) \int L_{\mathbf{p}_1} L_{\mathbf{p}_2} L_{\mathbf{p}_3} L_{\mathbf{p}_4} (2\pi)^d \delta(1 + 2 + 3 + 4) \end{aligned} \quad (9.17.5)$$

第七步, 变为与老的哈密顿相同的形式.

(9.17.5) 中, 动量的取值范围是 $0 \rightarrow \frac{1}{b}$, 若用带撇的量标志, 则标度变换相当于, $\mathbf{p} = \frac{\mathbf{p}'}{b}$, 而实空间的自旋标度因子是 $\lambda_b = b^a$, 所以动量空间的标度因子为 $\lambda_b b^d = b^{a+d}$, 见(9.15.21), 即 $L_{b\mathbf{p}} = \lambda_b b^d s_{\mathbf{p}}$. 这样, ρ 这一项的标度因子为 $\lambda_b^2 b^{2d-d} = \lambda_b^2 b^d$, 这里, 减去 d 来自对于 \mathbf{p} 的积分, 同理 p^2 的系数的标度因子为 $\lambda_b^2 b^{2d-d-2} = \lambda_b^2 b^{d-2}$, 另一个 -2 来自 p^2 , u 的标度因子为 $\lambda_b^4 b^{4d-3d} = \lambda_b^4 b^d$, $-3d$ 来自对于 \mathbf{p} 的三个积分 (式中表面上是 4 个, 因 δ 函数, 实际上是 3 个). 这样就得到

$$H'_b = \frac{1}{2} \int_{\mathbf{p}} (\rho' + b^{d-2} \lambda_b^2 p^2) s_{\mathbf{p}} s_{-\mathbf{p}} + u' \int s_1 s_2 s_3 s_4 (2\pi)^d \delta(1+2+3+4) + \text{const} \quad (9.17.6)$$

其中

$$\begin{aligned} \rho' &= b^d \lambda_b^2 (\rho + 12u f(\rho)) \\ u' &= b^d \lambda_b^4 (u + 36u^2 f'(\rho)) \end{aligned} \quad (9.17.7)$$

为了固定 p^2 的系数为 1, 选择

$$b^{d-2} \lambda_b^2 = 1, \quad \lambda_b = b^{1-\frac{d}{2}} \quad (9.17.8)$$

则 H'_b 与 H 除一常数外相同. 由此可得:

$$a = 1 - \frac{d}{2}$$

$$y_h = a + d = 1 + \frac{d}{2}, \quad \eta = d - 2y_h + 2 = d - 2 - d + 2 = 0$$

而

$$\begin{aligned} \rho' &= b^2 (\rho + 12u f(\rho)) \\ u' &= b^{4-d} (u + 36u^2 f'(\rho)) \end{aligned}$$

第八步, 确定固定点

令 $\varepsilon = 4 - d$

$$\begin{aligned} \rho^* &= b^2 (\rho^* + 12u^* f(\rho^*)) \\ u^* &= b^\varepsilon (u^* + 36u^{*2} f'(\rho^*)) \end{aligned}$$

下面将看到, ρ^* 是一小量, 把 $f(\rho^*)$ 在 0 展开, 取最低阶项, 解得两组解:

第一组:

$$u^* = 0, \quad \rho^* = 0$$

若 $u^* \neq 0$, 则

$$b^{-\varepsilon} - 1 = 36u^* f'(0)$$

解得

$$\begin{aligned} u^* &= \frac{(b^{-\varepsilon} - 1)}{36f'(0)} = \frac{e^{-\varepsilon \ln b} - 1}{36f'(0)} \\ \rho^* &= \frac{12u^* f(0)b^2}{1 - b^2} = -\frac{1}{1 - b^{-2}} 12f(0) \cdot \frac{e^{-\varepsilon \ln b} - 1}{36f'(0)} \\ &= -\frac{1}{1 - b^{-2}} \cdot \frac{1}{3} \frac{f(0)}{f'(0)} (e^{-\varepsilon \ln b} - 1) \\ &= -\frac{1}{3} \frac{f(0)}{f'(0)} \frac{e^{-\varepsilon \ln b} - 1}{1 - b^{-2}} \end{aligned}$$

保留至 ε 的一次项,

$$\begin{aligned} \rho^* &= \frac{1}{3} \frac{f(0)}{f'(0)} \frac{\varepsilon \ln b}{1 - b^{-2}} \\ u^* &= -\frac{\ln b}{36f'(0)} \varepsilon \end{aligned}$$

第九步, 线性化及线性化 RG 的本征值, 临界指数 1, 先看第一个固定点

$$\begin{cases} \rho^* = 0 \\ u^* = 0 \end{cases}$$

线性化:

$$\begin{cases} \rho' = b^2 \rho + 12f(0)b^2 u, \\ u' = b^\varepsilon u, \end{cases}$$

$$T = \begin{pmatrix} b^2 & 12f(0)b^2 \\ 0 & b^\varepsilon \end{pmatrix}$$

分两种情形

a, $d > 4, \varepsilon < 0$,

$$y_1 = 2, \quad y_2 = \varepsilon < 0$$

由于不考虑外场, 只有一个有关参数, 上面固定点在 $d > 4$ 时是物理的. $\nu = \frac{1}{y_1} = \frac{1}{2}$, $\eta = 0$, 由此可求得其它临界指数.

b, $d < 4, \varepsilon > 0$

$$y_1 = 2, \quad y_2 = \varepsilon > 0$$

上述固定点不稳定, 是非物理固定点.

2, 再看第二个固定点,

$$\rho^* = \frac{1}{3} \frac{f(0)}{f'(0)} \frac{\varepsilon \ln b}{1 - b^{-2}}$$

$$u^* = -\frac{\ln b}{36f'(0)} \varepsilon$$

求 T 矩阵, 保留到 ε 的一次项:

$$\left. \frac{\partial \rho'}{\partial \rho} \right|_{\rho^*, u^*} = b^2 (1 + 12u^* f'(0)) = b^2 \left(1 - \frac{1}{3} \varepsilon \ln b \right)$$

$$\left. \frac{\partial \rho'}{\partial u} \right|_{\rho^*, u^*} = 12b^2 f(0)$$

$$\left. \frac{\partial u'}{\partial \rho} \right|_{\rho^*, u^*} = b^\varepsilon 36u^{*2} f''(\rho^*) \sim \varepsilon^2 = 0$$

$$\left. \frac{\partial u'}{\partial u} \right|_{\rho^*, u^*} = b^2 (1 + 72u^* f'(0))$$

$$= b^\varepsilon (1 - 2\varepsilon \ln b)$$

$$= e^{\varepsilon \ln b} (1 - 2\varepsilon \ln b) = (1 + \varepsilon \ln b) (1 - 2\varepsilon \ln b)$$

$$= (1 - \varepsilon \ln b)$$

$$T = \begin{pmatrix} b^2 \left(1 - \frac{1}{3} \varepsilon \ln b \right) & 12b^2 f(0) \\ 0 & 1 - \varepsilon \ln b \end{pmatrix}$$

利用同样精度的关系式,

$$b^2 \left(1 - \frac{1}{3} \varepsilon \ln b \right) = b^2 \left(1 + \ln b^{-\frac{1}{3}\varepsilon} \right) \simeq b^{2-\frac{1}{3}\varepsilon}$$

$$1 - \varepsilon \ln b = 1 + \ln b^{-\varepsilon} = b^{-\varepsilon}$$

把 T 写成 b 的指数形式

$$T = \begin{pmatrix} b^{2-\frac{1}{3}\varepsilon} & 12f(0)b^2 \\ 0 & b^{-\varepsilon} \end{pmatrix}$$

T 的本征值为

$$y_1 = 2 - \frac{1}{3}\varepsilon$$

$$y_2 = -\varepsilon$$

a) 当 $d > 4$ 时, $\varepsilon < 0$, $y_1 > 0$, $y_2 > 0$ 不稳定, 是非物理固定点.

b) 当 $d < 4$ 时, $\varepsilon > 0$, $y_1 > 0$, $y_2 < 0$ 对应于物理的稳定点.

由此求得:

$$\nu = \frac{1}{y_1} = \frac{1}{2 - \frac{1}{3}\varepsilon} \simeq \frac{1}{2} + \frac{\varepsilon}{12}$$

$$\eta = 0$$

本征向量:

$$e_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$e_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ \alpha \end{pmatrix}$$

第十步, 讨论

$$\nu = \frac{1}{2} + \frac{\varepsilon}{12}, \quad \eta = 0$$

令: $d = 3$, $\varepsilon = 1$

$$\nu = \frac{1}{2} + \frac{1}{12} \simeq 0.58$$

修正方向是对的. 由此求得其他临界指数为

$$\gamma = 1.17$$

$$\alpha = 0.25$$

$$\beta = 0.29$$

$$\delta = 5$$

$$\eta = 0$$

下表给出了平均场, 实验, 高温展开与这里得到的最低价近似下 RG 结果的比较.

	平均场	RG	实验	高温展开
α	0	0.25	0.08	0.013
β	0.5	0.29	0.3	0.312
γ	1	1.17	1.15	1.25
δ	3	5	4	5.0
ν	0.5	0.58	0.6	0.638
η	0	0	0.06	

由上表可见, 到 ε 一级, 且对于 $\varepsilon = 1$, 就得到了十分满意的结果, 这就鼓励人们去做更高阶的计算, 目前的最好结果做到 ε^7 , 下面给出对于 n 分量自旋到 ε^3 的结果. 这一节计算的是 $n = 1$ 的情形.

$$\begin{aligned} \nu = & \frac{1}{2} + \frac{(n+2)}{4(n+8)}\varepsilon + \frac{(n+2)}{8(n+8)^3}(n^2 + 23n + 60)\varepsilon^2 \\ & + \frac{(n+2)}{32(n+8)^5}\{2n^4 + 89n^3 + 1412n^2 + 5904n + 8640 \\ & - 96(5n+22)(n+8)\zeta(3)\}\varepsilon^3 \end{aligned}$$

$$\eta = \frac{(n+2)}{2(n+8)^2}\varepsilon^2 + \frac{(n+2)}{8(n+8)^4}(-n^2 + 56n + 272)\varepsilon^3$$

由这两个表达式可以求得 γ 的展开式为

$$\begin{aligned} \gamma = \nu(2 - \eta) = & 1 + \frac{\varepsilon(n+2)}{2(n+8)} + \varepsilon^2 \frac{(n+2)(n^2 + 22n + 52)}{4(n+8)^3} \\ & + \varepsilon^3(n+2) \left[\frac{55n^2 + 268n + 424}{2(n+8)^5} + \frac{3(n+2)(n+3)}{(n+8)^4} + \frac{(n+2)^2}{8(n+8)^3} \right. \\ & \left. - \frac{6(5n+22)}{(n+8)^4}\zeta(3) \right] + \mathcal{O}(\varepsilon^4) \end{aligned}$$

取到 ε 的两阶: $n = 1$, $\zeta(3) = 1.20206$, 得 $\gamma = 1.24$, 高温展开为 $\gamma = 1.25$, 到 ε^3 得到 $\gamma \approx 1.19$ 到 ε^4 , 修正不大.

对于 $n = 1$, 到 ε^7 的结果为 (Abouzeid M. Shalaby, Critical exponents of the $O(N)$ -symmetric ϕ^4 model from the ε^7 hypergeometric-Meijer resummation, Eur. Phys. J. C (2021) 81:87)

$$\begin{aligned} \nu^{-1} = & 2.0000 - 0.33333\varepsilon - 0.11728\varepsilon^2 + 0.12453\varepsilon^3 \\ & - 0.30685\varepsilon^4 + 0.95124\varepsilon^5 - 3.5726\varepsilon^6 + 15.287\varepsilon^7 \end{aligned}$$

$$\eta = 0.018519\varepsilon^2 + 0.018690\varepsilon^3 - 0.0083288\varepsilon^4 + 0.025656\varepsilon^5 \\ - 0.081273\varepsilon^6 + 0.31475\varepsilon^7,$$

此级数看上去并不收敛, 把 ν^{-1} 的级数转化为 ν 的级数, 得到

$$\nu = 0.50000 + 0.083333\varepsilon + 0.043209\varepsilon^2 - 0.019045\varepsilon^3 \\ + 0.070884\varepsilon^4 - 0.21702\varepsilon^5 + 0.82932\varepsilon^6 - 3.5753\varepsilon^7$$

如果把 $\varepsilon = 1$ 直接代入, 得到 $\nu = -2.3$, 这是非物理的结果. 所以这些级数需要通过特殊的求和方式处理, 文献上各种处理的结果大致是自洽的, 目前认为比较好的结果是 $\nu = 0.6297(2)$ 和 $\eta = 0.0365(6)$, 括号内为最后一位的误差. 由此得到 $\gamma = \nu(2 - \eta) = 1.236(1)$. 这一结果与 Monte Carlo 模拟的结果 $\gamma = 1.23708(33)$ 和最新的高温展开数据是一致的.

9.18 二维 Ising Model 的严格解

矩阵方法

先求解一维模型

$$-\beta H = K \sum_{i=1}^N s_i s_{i+1} + \beta h \sum_{i=1}^N s_i$$

利用周期性边界条件, 即 $s_{N+1} = s_1$. 配分函数可以写成矩阵乘积的形式

$$Z_C = \sum_{\{s_i = \pm 1\}} e^{K \sum_{i=1}^N s_i s_{i+1} + \beta h \sum_{i=1}^N s_i} \\ = \sum_{\{s_i = \pm 1\}} \langle s_1 | V | s_2 \rangle \langle s_2 | V | s_3 \rangle \cdots \langle s_N | V | s_1 \rangle \quad (9.18.9)$$

其中, 矩阵元

$$\langle s_1 | V | s_2 \rangle = e^{K s_1 s_2} e^{\beta h s_1}$$

由此定义了 2×2 矩阵 V ,

$$V = \begin{bmatrix} e^K e^{\beta h} & e^{-K} e^{\beta h} \\ e^{-K} e^{-\beta h} & e^K e^{-\beta h} \end{bmatrix} \quad (9.18.10)$$

(9.18.9) 用矩阵 V 表示, 就有

$$Z_C = \text{Tr}(V^N)$$

V 是一 2×2 矩阵, 其本征值方程为

$$\det\{V - \lambda \mathbf{1}\} = 0$$

即

$$\lambda^2 - 2e^K \cosh(\beta h)\lambda + 2 \sinh(2K) = 0$$

解得

$$\lambda_{\pm} = e^K \cosh(\beta h) \pm \sqrt{e^{2K} \sinh^2(\beta h) + e^{-2K}}$$

注意到 N 是一个大数, 则

$$Z_C = \lambda_+^N + \lambda_-^N = \lambda_+^N$$

这样就完成了配分函数的计算. 自由能为

$$\begin{aligned} G(T, h) &= -kT \ln Z_C \\ &= -NkT \ln \left(e^K \cosh(\beta h) + \sqrt{e^{2K} \sinh^2(\beta h) + e^{-2K}} \right) \end{aligned}$$

系统的磁矩为

$$M = -\frac{\partial G}{\partial h} = N \frac{\sinh(\beta h)}{(e^{-4K} + \sinh^2(\beta h))^{1/2}}$$

如果自旋之间没有相互作用, $K = 0$, 则

$$M = N \tanh(\beta h)$$

这是自旋模型下顺磁体的磁矩公式.

当外场为 $h \rightarrow 0$ 时, $M \rightarrow 0$, 系统没有自发磁化. 由此可见, 一维伊辛模型没有相变.

为了给二维伊辛模型的求解做准备, 我们用一个对于一维而言是过于繁琐和迂回的方式来求解. 把 V 写成 $V = V_1 V_2$

$$\begin{aligned} \langle s_1 | V | s_2 \rangle &= e^{\beta h s_1} e^{K s_1 s_2} \\ &= \sum_{s'_1 = \pm 1} e^{\beta h s_1} \delta_{s_1 s'_1} e^{K s'_1 s_2} \\ &= \sum_{s'_1 = \pm 1} \langle s_1 | V_1 | s'_1 \rangle \langle s'_1 | V_2 | s_2 \rangle \end{aligned}$$

矩阵 V_1 和 V_2 分别是

$$V_1 = \begin{bmatrix} e^{\beta h} & 0 \\ 0 & e^{-\beta h} \end{bmatrix}, \quad V_2 = \begin{bmatrix} e^K & e^{-K} \\ e^{-K} & e^K \end{bmatrix} \quad (9.18.11)$$

现在, 用泡里矩阵表示 V_1 和 V_2 . 考虑 V 的线性空间由二矢量 $|1\rangle$ 和 $|-1\rangle$ 构成, 该空间有厄米算符 $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$, 满足下面的代数关系

$$\sigma_x \sigma_y = i \sigma_z, \quad \sigma_y \sigma_z = i \sigma_x, \quad \sigma_z \sigma_x = i \sigma_y \quad (9.18.12)$$

$$\sigma_x \sigma_y = -\sigma_y \sigma_x, \quad \text{或 } [\sigma_x, \sigma_y] = 2i\sigma_z \quad (9.18.13)$$

以及

$$\sigma_y \sigma_z = -\sigma_z \sigma_y, \quad \text{或 } [\sigma_y, \sigma_z] = 2i\sigma_x \quad (9.18.14)$$

$$\sigma_z \sigma_x = -\sigma_x \sigma_z, \quad \text{或 } [\sigma_z, \sigma_x] = 2i\sigma_y \quad (9.18.15)$$

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = \mathbf{1} \quad (9.18.16)$$

这里, $\mathbf{1}$ 是单位算符. 定义:

$$\sigma^+ = \frac{1}{2}(\sigma_x + i\sigma_y), \quad \sigma^- = \frac{1}{2}(\sigma_x - i\sigma_y) \quad (9.18.17)$$

由定义可知, σ^+ 和 σ^- 互为厄米共轭.

$$(\sigma^+)^\dagger = \sigma^-, \quad (\sigma^-)^\dagger = \sigma^+ \quad (9.18.18)$$

可以把 σ_x , σ_y 和 σ_z 用 σ^+ 和 σ^- 表示

$$\sigma_x = \sigma^+ + \sigma^-, \quad i\sigma_y = \sigma^+ - \sigma^-, \quad \sigma_z = 2\sigma^+ \sigma^- - 1 \quad (9.18.19)$$

σ^+ 和 σ^- 满足

$$\sigma^+ \sigma^+ = \sigma^- \sigma^- = 0, \quad \sigma^+ \sigma^- + \sigma^- \sigma^+ = 1 \quad (9.18.20)$$

$$\sigma_z \sigma^+ = -\sigma^+ \sigma_z = \sigma^+, \quad \sigma_z \sigma^- = -\sigma^- \sigma_z = -\sigma^- \quad (9.18.21)$$

取 σ_z 的本征矢量为基

$$\sigma_z |1\rangle = |1\rangle, \quad \sigma_z |-1\rangle = -|-1\rangle$$

可以证明算符对于矢量的作用是

$$\sigma^+ |-1\rangle = |1\rangle, \quad \sigma^+ |1\rangle = 0$$

$$\sigma^- |-1\rangle = 0, \quad \sigma^- |1\rangle = |-1\rangle$$

例如, 由

$$\sigma^+ |1\rangle = -\sigma^+ \sigma_z |1\rangle = -\sigma^+ |1\rangle$$

即

$$\sigma^+ |1\rangle = 0$$

同样可证

$$\sigma^- |-1\rangle = 0$$

再由

$$\sigma_z \sigma^+ |-1\rangle = -\sigma^+ \sigma_z |-1\rangle = \sigma^+ |-1\rangle$$

即 $\sigma^+ |-1\rangle$ 是 σ_z 的本征值为 1 的本征态, 所以

$$\sigma^+ |-1\rangle = \alpha |1\rangle$$

$$|\alpha|^2 = \langle -1 | \sigma^- \sigma^+ | -1 \rangle = 1 - \langle -1 | \sigma^+ \sigma^- | -1 \rangle = 1$$

取 $\alpha = 1$, 得到

$$\sigma^+ |-1\rangle = |1\rangle$$

这里, 存在一个任意相位, 取为 0. 同样可证

$$\sigma^- |1\rangle = |-1\rangle$$

由此得到

$$\sigma_x |1\rangle = |-1\rangle, \quad \sigma_x |-1\rangle = |1\rangle$$

$$\sigma_y |1\rangle = i |-1\rangle, \quad \sigma_y |-1\rangle = -i |1\rangle$$

这样, 各个 σ 算符的矩阵表示可以写成

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

单位算符的矩阵是单位矩阵. 这就是著名的泡利矩阵.

$$\sigma^+ = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma^- = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

利用泡利矩阵, V_1 和 V_2 可以写成

$$V_1 = e^{\beta h \sigma_z}, \quad V_2 = e^K + \sigma_x e^{-K} \quad (9.18.22)$$

注意到, 对于任意数值 θ ,

$$e^{\theta \sigma_x} = \cosh \theta + \sinh \theta \sigma_x \quad (9.18.23)$$

这只要对左边做泰勒展开, 并利用 $\sigma_x^2 = 1$, 就可证明. 这样, V_2 可以写为

$$V_2 = A e^{K^* \sigma_x} \quad (9.18.24)$$

A 和 K^* 由下面的方程确定

$$A \cosh K^* = e^K, \quad A \sinh K^* = e^{-K} \quad (9.18.25)$$

解出为

$$A = \sqrt{2 \sinh 2K}, \quad \tanh K^* = e^{-2K}, \quad \text{或} \quad \sinh 2K^* \sinh 2K = 1 \quad (9.18.26)$$

这样,

$$V = V_1 V_2 = A e^{\beta h \sigma_z} e^{K^* \sigma_x} \quad (9.18.27)$$

至此, 我们把矩阵 V 用泡利矩阵表示了出来. 这是在一特定表象, 即 σ_z 表象下的表示. 因为最后需要计算 V^N 的迹, 而矩阵的迹与表示无关, 也就是说也可以对矩阵做正交变换, 或者, 可以把矩阵 V 认定为算符, 由算符 σ_x 和 σ_z 表示, 而可以在任意一个表象中计算.

现在, 可以对 σ 算符做变换 $\sigma_x \rightarrow \sigma_z, \sigma_z \rightarrow -\sigma_x$, 这可以看做是绕 y 轴转动了 $\pi/2$, 在此变换下, 所有的代数关系均保持, 所以, V 可以利用变换后的诸 σ 矩阵写出

$$V = A e^{-\beta h \sigma_x} e^{K^* \sigma_z} \quad (9.18.28)$$

接下来, 把 σ 算符变为费米算符

$$c^+ = \sigma^+, \quad c = \sigma^- \quad (9.18.29)$$

由 σ 算符的对易关系, 直接计算可验证

$$cc^+ + c^+c = 1, \quad cc = c^+c^+ = 0 \quad (9.18.30)$$

即 c, c^+ 满足费米算符的对易关系. 直接计算可得

$$\sigma_z = 2\sigma^+\sigma^- - 1 = 2c^+c - 1 \quad (9.18.31)$$

这样, 矩阵 V 可以用费米算符写出为

$$V = A(\cosh \beta h - \sinh \beta h (c^+ + c))e^{K^*(2c^+c-1)} \quad (9.18.32)$$

选基矢量为费米粒子数算符的本征态 $|0\rangle$ 和 $|1\rangle$, 分别对应于 0个费米子和 1个费米子. 则矩阵 V 成为

$$\begin{bmatrix} A \cosh \beta h e^{-K^*} & -A \sinh \beta h e^{-K^*} \\ -A \sinh \beta h e^{K^*} & A \cosh \beta h e^{K^*} \end{bmatrix}$$

代入 $Ae^{K^*} = 2 \cosh K$, $Ae^{-K^*} = 2 \sinh K$, 得到

$$V = \begin{bmatrix} 2 \sinh K \cosh \beta h & -2 \sinh K \sinh \beta h \\ -2 \cosh K \sinh \beta h & 2 \cosh K \cosh \beta h \end{bmatrix} \quad (9.18.33)$$

本征值方程为

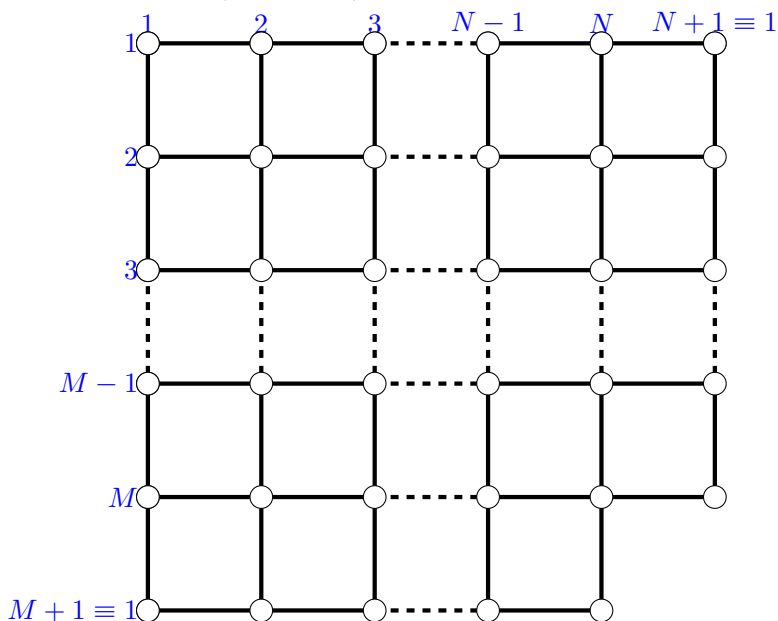
$$\lambda^2 - 2e^K \cosh \beta h \lambda + 2 \sinh 2K = 0$$

解得

$$\lambda_{\pm} = e^K \cosh \beta h \pm \sqrt{e^{2K} \sinh^2 \beta h + e^{-2K}} \quad (9.18.34)$$

这是在前面已经得到过的结果.

现在转到二维模型, 如图所示,



考虑一个 $M \times N$ 的二维长方格子, 行间的耦合为 J_1 , 列间的耦合为 J_2 , 哈密顿为

$$-\beta H = K_1 \sum_{r=1}^M \sum_{c=1}^N s_{r,c} s_{r+1,c} + K_2 \sum_{r=1}^M \sum_{c=1}^N s_{r,c} s_{r,c+1} + \beta h \sum_{r=1}^M \sum_{c=1}^N s_{r,c} \quad (9.18.35)$$

这里 r 代表行, c 代表列, 式中第一项是列内相邻行之间的相互作用, 第二项是行内相邻列的相互作用, 其中 $K_1 = \beta J_1$, $K_2 = \beta J_2$. 使用周期性边界条件, 即 $s_{r+M,c} = s_{r,c}$, $s_{r,c+N} = s_{r,c}$.

定义一个一维数组

$$\mu = (s_1, s_2, \dots, s_M) \quad (9.18.36)$$

用来表示一系列中的 M 个变量 $s_{r,c}$, 其中的每个 s_r 可以取值 ± 1 , 则哈密顿量可以写成

$$-\beta H = \sum_{c=1}^N \mathcal{E}_1(\mu_c) + \sum_{c=1}^N \mathcal{E}_2(\mu_c, \mu_{c+1}) + \sum_{c=1}^N \mathcal{E}_3(\mu_c) \quad (9.18.37)$$

其中

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_1(\mu) &= K_1 \sum_{r=1}^M s_r s_{r+1} \\ \mathcal{E}_2(\mu, \mu') &= K_2 \sum_{r=1}^M s_r s'_r \\ \mathcal{E}_3(\mu) &= \beta h \sum_{r=1}^M s_r\end{aligned}\quad (9.18.38)$$

配分函数为

$$Z_C = \sum_{\mu_1} \cdots \sum_{\mu_N} e^{\sum_{c=1}^N (\mathcal{E}_1(\mu_c) + \mathcal{E}_2(\mu_c, \mu_{c+1}) + \mathcal{E}_3(\mu_c))} \quad (9.18.39)$$

这里的求和下标 μ_c 表示对于第 c 列的 M 个自旋变量 s_r 的所有可能取值的求和, 共有 2^M 项. 引进一 $2^M \times 2^M$ 的矩阵 \mathbf{V}

$$\langle \mu | \mathbf{V} | \mu' \rangle = e^{\mathcal{E}_1(\mu) + \mathcal{E}_2(\mu, \mu') + \mathcal{E}_3(\mu)} \quad (9.18.40)$$

则配分函数可以写成

$$Z_C = \sum_{\mu_1} \cdots \sum_{\mu_N} \langle \mu_1 | \mathbf{V} | \mu_2 \rangle \langle \mu_2 | \mathbf{V} | \mu_3 \rangle \cdots \langle \mu_N | \mathbf{V} | \mu_1 \rangle = \text{Tr} \mathbf{V}^N \quad (9.18.41)$$

若矩阵 \mathbf{V} 的本征值是 $\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_{2^M}$, 则

$$Z_C = \sum_{r=1}^M \lambda_r^N = \lambda_1^N \quad (9.18.42)$$

这里假设 λ_1 是 \mathbf{V} 的最大本征值.

现在考察矩阵 \mathbf{V} ,

$$\langle \mu | \mathbf{V} | \mu' \rangle = e^{\mathcal{E}_1(\mu)} e^{\mathcal{E}_2(\mu, \mu')} e^{\mathcal{E}_3(\mu)}$$

定义矩阵 $\mathbf{V}_1, \mathbf{V}'_2, \mathbf{V}_3$ 如下

$$\begin{aligned}\langle \mu | \mathbf{V}_1 | \mu' \rangle &= e^{\mathcal{E}_1(\mu)} \delta_{\mu, \mu'} \\ \langle \mu | \mathbf{V}'_2 | \mu' \rangle &= e^{\mathcal{E}_2(\mu, \mu')} \\ \langle \mu | \mathbf{V}_3 | \mu' \rangle &= e^{\mathcal{E}_3(\mu)} \delta_{\mu, \mu'}\end{aligned}\quad (9.18.43)$$

式中的

$$\delta_{\mu, \mu'} = \delta_{s_1, s'_1} \delta_{s_2, s'_2} \cdots \delta_{s_M, s'_M}$$

这样

$$\langle \mu | \mathbf{V} | \mu' \rangle = \sum_{\mu''} \sum_{\mu'''} \langle \mu | \mathbf{V}_1 | \mu'' \rangle \langle \mu'' | \mathbf{V}'_2 | \mu''' \rangle \langle \mu''' | \mathbf{V}_3 | \mu' \rangle = \langle \mu | \mathbf{V}_1 \mathbf{V}_2 \mathbf{V}_3 | \mu' \rangle$$

即

$$V = V_1 V'_2 V_3 \quad (9.18.44)$$

现分别考察三个矩阵. V_1 和 V_3 是对角矩阵, 其对角元分别是

$$\begin{aligned} \langle \mu | V_1 | \mu \rangle &= e^{K_1 \sum_{r=1}^M s_r s_{r+1}} \\ \langle \mu | V_3 | \mu \rangle &= e^{\beta h \sum_{r=1}^M s_r} \end{aligned} \quad (9.18.45)$$

而 V'_2 为

$$\langle \mu' | V'_2 | \mu' \rangle = e^{K_2 \sum_{r=1}^M s_r s'_r} \quad (9.18.46)$$

在继续推进之前, 先做一点数学准备. 矩阵的直积定义如下, 对于两个矩阵 A 和 B , 若其矩阵元分别为 A_{ij} 和 $B_{\alpha\beta}$, 则 A 和 B 的直积的矩阵元为

$$(A \otimes B)_{i\alpha, j\beta} = A_{ij} B_{\alpha\beta}$$

或者, 用狄拉克符号写出, 为

$$\langle i\alpha | A \otimes B | j\beta \rangle = \langle i | A | j \rangle \langle \alpha | B | \beta \rangle \quad (9.18.47)$$

此定义可以直接推广到对于多个矩阵的直积, 由上面的两个矩阵的直积定义直接得到

$$\langle i_1 i_2 \dots i_n | A_1 \otimes A_2 \otimes \dots \otimes A_n | j_1 j_2 \dots j_n \rangle = \langle i_1 | A_1 | j_1 \rangle \langle i_2 | A_2 | j_2 \rangle \dots \langle i_n | A_n | j_n \rangle \quad (9.18.48)$$

如果用 AB 表示普通的矩阵乘法, 则有

$$(A \otimes B)(C \otimes D) = AC \otimes BD \quad (9.18.49)$$

(这里假定上式左右两边的矩阵相乘可以定义.)

证明:

$$\begin{aligned} \langle ii' | (A \otimes B)(C \otimes D) | jj' \rangle &= \sum_{kk'} \langle ii' | (A \otimes B) | kk' \rangle \langle kk' | (C \otimes D) | jj' \rangle \\ &= \sum_{kk'} \langle i | A | k \rangle \langle i' | B | k' \rangle \langle k | C | j \rangle \langle k' | D | j' \rangle \\ &= \sum_k \langle i | A | k \rangle \langle k | C | j \rangle \sum_{k'} \langle i' | B | k' \rangle \langle k' | D | j' \rangle \\ &= \langle i | AC | j \rangle \langle i' | CD | j' \rangle \\ &= \langle ii' | AC \otimes BD | jj' \rangle \end{aligned}$$

这一结论可进一步推广为

$$(A_1 \otimes A_2 \otimes \dots \otimes A_n)(B_1 \otimes B_2 \otimes \dots \otimes B_n) = (A_1 B_1) \otimes (A_2 B_2) \otimes \dots \otimes (A_n B_n) \quad (9.18.50)$$

前面已经引进了泡利矩阵, 再定义推广的泡利矩阵如下

$$\begin{aligned}\sigma_{rx} &= \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} \otimes \cdots \overset{\text{第 } r \text{ 位置}}{\sigma_x} \otimes \mathbf{1} \cdots \mathbf{1} \\ \sigma_{ry} &= \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} \otimes \cdots \overset{\text{第 } r \text{ 位置}}{\sigma_y} \otimes \mathbf{1} \cdots \mathbf{1} \\ \sigma_{rz} &= \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} \otimes \cdots \overset{\text{第 } r \text{ 位置}}{\sigma_z} \otimes \mathbf{1} \cdots \mathbf{1}\end{aligned}\quad (9.18.51)$$

式中 $\mathbf{1}$ 是 2×2 的单位矩阵. 这些推广的泡里矩阵满足的代数关系如下, 当 $r \neq r'$ 时

$$[\sigma_{r\alpha}, \sigma_{r'\beta}] = 0 \quad (9.18.52)$$

这里 α, β 可取 x, y, z 中任意一个. 不失一般性, 设 $r' > r$

$$\begin{aligned}\sigma_{r\alpha}\sigma_{r'\beta} &= \left(\mathbf{1} \otimes \mathbf{1} \otimes \cdots \overset{\text{第 } r \text{ 位置}}{\sigma_\alpha} \otimes \mathbf{1} \cdots \mathbf{1} \right) \left(\mathbf{1} \otimes \mathbf{1} \otimes \cdots \overset{\text{第 } r' \text{ 位置}}{\sigma_\beta} \otimes \mathbf{1} \cdots \mathbf{1} \right) \\ &= \mathbf{1} \otimes \cdots \overset{\text{第 } r \text{ 位置}}{\sigma_\alpha} \otimes \cdots \overset{\text{第 } r' \text{ 位置}}{\sigma_\beta} \otimes \mathbf{1} \cdots \mathbf{1} \\ &= \sigma_{r'\beta}\sigma_{r\alpha}\end{aligned}\quad (9.18.53)$$

而 $\sigma_{r\alpha}$ 之间, 满足对应的 σ_α 的对易关系,

$$\sigma_{rx}^2 = \sigma_{ry}^2 = \sigma_{rz}^2 = 1 \quad (9.18.54)$$

$$\sigma_{rx}\sigma_{ry} + \sigma_{ry}\sigma_{rx} = 0, \quad \sigma_{ry}\sigma_{rz} + \sigma_{rz}\sigma_{ry} = 0, \quad \sigma_{rz}\sigma_{rx} + \sigma_{rx}\sigma_{rz} = 0 \quad (9.18.55)$$

$$\sigma_{rx}\sigma_{ry} = i\sigma_{rz}, \quad \sigma_{ry}\sigma_{rz} = i\sigma_{rx}, \quad \sigma_{rz}\sigma_{rx} = i\sigma_{ry} \quad (9.18.56)$$

证明其中一个

$$\begin{aligned}\sigma_{rx}\sigma_{ry} &= \left(\mathbf{1} \otimes \mathbf{1} \otimes \cdots \overset{\text{第 } r \text{ 位置}}{\sigma_x} \otimes \mathbf{1} \cdots \mathbf{1} \right) \left(\mathbf{1} \otimes \mathbf{1} \otimes \cdots \overset{\text{第 } r \text{ 位置}}{\sigma_y} \otimes \mathbf{1} \cdots \mathbf{1} \right) \\ &= \mathbf{1} \otimes \cdots \overset{\text{第 } r \text{ 位置}}{\sigma_x \sigma_y} \otimes \mathbf{1} \cdots \otimes \mathbf{1} \\ &= \mathbf{1} \otimes \cdots \overset{\text{第 } r \text{ 位置}}{i\sigma_z} \otimes \mathbf{1} \cdots \otimes \mathbf{1} \\ \sigma_{ry}\sigma_{rx} &= \left(\mathbf{1} \otimes \mathbf{1} \otimes \cdots \overset{\text{第 } r \text{ 位置}}{\sigma_y} \otimes \mathbf{1} \cdots \mathbf{1} \right) \left(\mathbf{1} \otimes \mathbf{1} \otimes \cdots \overset{\text{第 } r \text{ 位置}}{\sigma_x} \otimes \mathbf{1} \cdots \mathbf{1} \right) \\ &= \mathbf{1} \otimes \cdots \overset{\text{第 } r \text{ 位置}}{\sigma_y \sigma_x} \otimes \mathbf{1} \cdots \otimes \mathbf{1} \\ &= \mathbf{1} \otimes \cdots \overset{\text{第 } r \text{ 位置}}{(-i)\sigma_z} \otimes \mathbf{1} \cdots \otimes \mathbf{1}\end{aligned}$$

两式只差一负号, 相加为 0. 其他各个关系均可以类似计算得到.

定义

$$\sigma_r^+ = \frac{1}{2}(\sigma_{rx} + i\sigma_{ry}), \quad \sigma_r^- = \frac{1}{2}(\sigma_{rx} - i\sigma_{ry}) \quad (9.18.57)$$

显然二者互为厄米共轭. 直接计算给出

$$\sigma_{rx} = \sigma_r^- + \sigma_r^+, \quad \sigma_{ry} = i(\sigma_r^- - \sigma_r^+) \quad (9.18.58)$$

$$\sigma_r^+ \sigma_r^+ = \sigma_r^- \sigma_r^- = 0, \quad \sigma_r^+ \sigma_r^- + \sigma_r^- \sigma_r^+ = 1 \quad (9.18.59)$$

$$\sigma_{rz} = \sigma_r^+ \sigma_r^- - \sigma_r^- \sigma_r^+ = 2\sigma_r^+ \sigma_r^- - 1 = 1 - 2\sigma_r^- \sigma_r^+ \quad (9.18.60)$$

如果把一列的状态记为

$$|\mu\rangle = |s_1, s_2, \dots, s_M\rangle = |s_1\rangle |s_2\rangle \cdots |s_M\rangle \quad (9.18.61)$$

则

$$\begin{aligned} \langle \mu | \sigma_{rz} | \mu' \rangle &= \delta_{s_1 s'_1} \delta_{s_2 s'_2} \cdots \langle s_r | \sigma_z | s'_r \rangle \cdots \delta_{s_M s'_M} = s_r \delta_{\mu \mu'} \\ \langle \mu | \sigma_{r+} | \mu' \rangle &= \delta_{s_1 s'_1} \delta_{s_2 s'_2} \cdots \langle s_r | \sigma^+ | s'_r \rangle \cdots \delta_{s_M s'_M} = \delta_{s_1 s'_1} \delta_{s_2 s'_2} \cdots \delta_{s_r s'_r + 2} \cdots \delta_{s_M s'_M} \\ \langle \mu | \sigma_{r-} | \mu' \rangle &= \delta_{s_1 s'_1} \delta_{s_2 s'_2} \cdots \langle s_r | \sigma^- | s'_r \rangle \cdots \delta_{s_M s'_M} = \delta_{s_1 s'_1} \delta_{s_2 s'_2} \cdots \delta_{s_r s'_r - 2} \cdots \delta_{s_M s'_M} \end{aligned} \quad (9.18.62)$$

对于任意数值 θ

$$e^{\theta \sigma_{r\alpha}} = \cosh \theta + \sinh \theta \sigma_{r\alpha} \quad (9.18.63)$$

上述各个关系是对于泡利矩阵的类似关系的直接推广, 均可直接通过计算验证.

矩阵 V_1 为

$$\langle \mu | V_1 | \mu \rangle = e^{K_1 s_1 s_2} e^{K_1 s_2 s_3} \cdots e^{K_1 s_M s_1}$$

而

$$e^{K_1 s_r s_{r+1}} = \langle \mu | e^{K_1 \sigma_{rz} \sigma_{r+1z}} | \mu \rangle$$

若 $|\mu\rangle \neq |\mu'\rangle$

$$\langle \mu | e^{K_1 \sigma_{rz} \sigma_{r+1z}} | \mu' \rangle = 0$$

这是因为

$$\sigma_{rz} \sigma_{r+1z} = \mathbf{1} \otimes \cdots \otimes \mathbf{1} \otimes \overset{\text{第 } r \text{ 位置}}{\sigma_z} \otimes \overset{\text{第 } r+1 \text{ 位置}}{\sigma_z} \otimes \mathbf{1} \cdots \otimes \mathbf{1}$$

从而

$$\begin{aligned} \langle \mu | \sigma_{rz} \sigma_{r+1z} | \mu' \rangle &= \langle s_1 | \mathbf{1} | s'_1 \rangle \cdots \langle s_r | \sigma_z | s'_r \rangle \langle s_{r+1} | \sigma_z | s'_{r+1} \rangle \cdots \langle s_M | \mathbf{1} | s'_M \rangle \\ &= s_r s_{r+1} \delta_{\mu \mu'} \end{aligned}$$

因 $s_r = \pm 1$, 所以有恒等式

$$e^{K_1 s_r s_{r'}} = \cosh K_1 + s_r s_{r'} \sinh K_1$$

于是

$$\begin{aligned} e^{K_1 s_r s_{r+1}} \delta_{\mu\mu'} &= (\cosh K_1 + s_r s_{r+1} \sinh K_1) \delta_{\mu\mu'} \\ &= \langle \mu | \cosh K_1 + \sigma_{rz} \sigma_{r+1z} \sinh K_1 | \mu' \rangle \\ &= \langle \mu | e^{K_1 \sigma_{rz} \sigma_{r+1z}} | \mu' \rangle \end{aligned}$$

这样,

$$\begin{aligned} \langle \mu | V_1 | \mu \rangle &= \sum_{\mu', \mu'', \dots} e^{K_1 s_1 s_2} \delta_{\mu\mu'} e^{K_1 s_2' s_3'} \delta_{\mu'\mu''} \dots \delta_{\mu^{M-2} \mu^{M-1}} e^{K_1 s_M^{(M-1)} s_1} \\ &= \langle \mu | e^{K_1 \sigma_{1z} \sigma_{2z}} e^{K_1 \sigma_{2z} \sigma_{3z}} \dots e^{K_1 \sigma_{Mz} \sigma_{1z}} | \mu \rangle \\ &= \langle \mu | e^{K_1 \sum_{r=1}^M \sigma_{rz} \sigma_{r+1z}} | \mu \rangle \end{aligned} \quad (9.18.64)$$

最后一步用到了每个指数上的算符可以互相对易. 对于 V_3 , 可以类似得到

$$\langle \mu | V_3 | \mu \rangle = \langle \mu | e^{\beta h \sum_{r=1}^M \sigma_{rz}} | \mu \rangle \quad (9.18.65)$$

现在考虑 V_2' .

$$\langle \mu | V_2' | \mu' \rangle = e^{K_2 s_1 s_1'} e^{K_2 s_2 s_2'} \dots e^{K_2 s_M s_M'}$$

在一维模型中, 已经证明

$$e^{K_2 s s'} = A \langle s | e^{K_2^* \sigma_x} | s' \rangle$$

其中 $A = \sqrt{2 \sinh(2K_2)}$, $\sinh(2K_2^*) \sinh(2K_2) = 1$. 先看 $M = 2$ 的情形, 此时,

$$\begin{aligned} \langle \mu | V_2' | \mu' \rangle &= e^{K_2 s_1 s_1'} e^{K_2 s_2 s_2'} \\ &= A^2 \langle s_1 | e^{K_2^* \sigma_x} | s_1' \rangle \langle s_2 | e^{K_2^* \sigma_x} | s_2' \rangle = \langle s_1 s_2 | e^{K_2^* \sigma_x} \otimes e^{K_2^* \sigma_x} | s_1' s_2' \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} e^{K_2^* \sigma_x} \otimes e^{K_2^* \sigma_x} &= (e^{K_2^* \sigma_x} \mathbf{1}) \otimes (\mathbf{1} e^{K_2^* \sigma_x}) \\ &= (e^{K_2^* \sigma_x} \otimes \mathbf{1}) (\mathbf{1} \otimes e^{K_2^* \sigma_x}) \\ &= (e^{K_2^* \sigma_{1x}})_{(4)} (e^{K_2^* \sigma_{2x}})_{(4)} \end{aligned}$$

下标 (4) 表示是 4 阶矩阵. 在最后一步, 利用了

$$\begin{aligned} e^{K_2^* \sigma_x} \otimes \mathbf{1} &= (\mathbf{1} \cosh K_2^* + \sigma_x \sinh K_2^*) \otimes \mathbf{1} \\ &= \mathbf{1}_{(4)} \cosh K_2^* + (\sigma_{1x})_{(4)} \sinh K_2^* = (e^{K_2^* \sigma_{1x}})_{(4)} \end{aligned}$$

及

$$\begin{aligned}\mathbf{1} \otimes e^{K_2^* \sigma_x} &= \mathbf{1} \otimes (\mathbf{1} \cosh K_2^* + \sigma_x \sinh K_2^*) \\ &= \mathbf{1}_{(4)} \cosh K_2^* + (\sigma_{2x})_{(4)} \sinh K_2^* = \left(e^{K_2^* \sigma_{2x}} \right)_{(4)}\end{aligned}$$

此处, 矩阵的带括号的下标表示其维数, $\mathbf{1}$ 的下标 (4) 表示该单位矩阵为 4 阶. 因为 σ_{1x} 和 σ_{2x} 可以对易, 这样就有

$$e^{K_2^* \sigma_x} \otimes e^{K_2^* \sigma_x} = e^{K_2^* \sigma_{1x}} e^{K_2^* \sigma_{2x}} = e^{K_2^* (\sigma_{1x} + \sigma_{2x})}$$

当 $M = 3$,

$$\begin{aligned}\langle \mu | V'_2 | \mu' \rangle &= e^{K_1 s_1 s'_1} e^{K_1 s_2 s'_2} e^{K_1 s_3 s'_3} \\ &= A^2 \langle s_1 | e^{K_2^* \sigma_x} | s'_1 \rangle \langle s_2 | e^{K_2^* \sigma_x} | s'_2 \rangle \langle s_3 | e^{K_2^* \sigma_x} | s'_3 \rangle \\ &= \langle s_1 s_2 s_3 | e^{K_2^* \sigma_x} \otimes e^{K_2^* \sigma_x} \otimes e^{K_2^* \sigma_x} | s'_1 s'_2 s'_3 \rangle \\ e^{K_2^* \sigma_x} \otimes e^{K_2^* \sigma_x} \otimes e^{K_2^* \sigma_x} &= \left(e^{K_2^* \sigma_{1x}} e^{K_2^* \sigma_{2x}} \right)_{(4)} \otimes e^{K_2^* \sigma_x} \\ &= \left(e^{K_2^* \sigma_{1x}} e^{K_2^* \sigma_{2x}} \right)_{(4)} \mathbf{1}_{(4)} \otimes \mathbf{1} e^{K_2^* \sigma_x} \\ &= \left[\left(e^{K_2^* \sigma_{1x}} e^{K_2^* \sigma_{2x}} \right)_{(4)} \otimes \mathbf{1} \right] \left[\mathbf{1}_{(4)} \otimes e^{K_2^* \sigma_x} \right] \\ &= \left(\left(e^{K_2^* \sigma_{1x}} \right)_{(4)} \otimes \mathbf{1} \right) \left(\left(e^{K_2^* \sigma_{2x}} \right)_{(4)} \otimes \mathbf{1} \right) \left(e^{K_2^* \sigma_{3x}} \right)_{(8)} \\ &= \left(e^{K_2^* \sigma_{1x}} e^{K_2^* \sigma_{2x}} e^{K_2^* \sigma_{3x}} \right)_{(8)}\end{aligned}$$

上述计算可以直接推广到 M 个因子, 得到

$$\begin{aligned}\langle \mu | V'_2 | \mu' \rangle &= A^M \langle s_1 | e^{K_2^* \sigma_x} | s'_1 \rangle \langle s_2 | e^{K_2^* \sigma_x} | s'_2 \rangle \cdots \langle s_M | e^{K_2^* \sigma_x} | s'_M \rangle \\ &= A^M \langle \mu | e^{K_2^* \sigma_{1x}} e^{K_2^* \sigma_{2x}} \cdots e^{K_2^* \sigma_{Mx}} | \mu' \rangle \\ &= A^M \langle \mu | e^{K_2^* \sum_{r=1}^M \sigma_{rx}} | \mu' \rangle\end{aligned}\tag{9.18.66}$$

最后一步利用了各个 σ_{rx} 对不同的 r 可以对易.

这个结果也可以通过计算两边的矩阵元来验证.

定义 V_2 为

$$V'_2 = A^M V_2\tag{9.18.67}$$

则

$$V_2 = e^{K_2^* \sum_{r=1}^M \sigma_{rx}}\tag{9.18.68}$$

总结可得

$$V_1 = e^{K_1 \sum_{r=1}^M \sigma_{r2} \sigma_{r+1z}}\tag{9.18.69}$$

$$V_2 = e^{K_2^* \sum_{r=1}^M \sigma_{rx}}\tag{9.18.70}$$

$$V_3 = e^{\beta h \sum_{r=1}^M \sigma_{rz}} \quad (9.18.71)$$

$$V = (2 \sinh 2K_2)^{M/2} V_1 V_2 V_3 \quad (9.18.72)$$

现在, 可以把 V 中的各个 σ_{rx} 和 σ_{rz} 看成是满足相应对易关系的算符, 从而可以寻找方便的表示来做计算.

做代换 $\sigma_{rx} \rightarrow \sigma_{rz}$, $\sigma_{rz} \rightarrow -\sigma_{rx}$, 得到

$$V_1 = e^{K_1 \sum_{r=1}^M \sigma_{rx} \sigma_{r+1x}} \quad (9.18.73)$$

$$V_2 = e^{K_2^* \sum_{r=1}^M \sigma_{rz}} \quad (9.18.74)$$

$$V_3 = e^{-\beta h \sum_{r=1}^M \sigma_{rx}} \quad (9.18.75)$$

$$V = (2 \sinh 2K_2)^{M/2} V_1 V_2 V_3 \quad (9.18.76)$$

接下来, 仅仅考虑 $h = 0$ 的情形, 此时 $V_3 = \mathbf{1}$. 利用

$$\sigma_{rx} = \sigma_r^+ + \sigma_r^-$$

并考虑到 σ_r^\pm 的对易关系

$$[\sigma_r^+, \sigma_r^-]_+ = \mathbf{1} \quad (9.18.77)$$

这里的下标 $+$ 表示正对易关系.

$$\begin{aligned} \sigma_{rz} &= -i\sigma_{rx}\sigma_{ry} \\ &= -(\sigma_r^+ + \sigma_r^-)(\sigma_r^+ - \sigma_r^-) \\ &= 2\sigma_r^+\sigma_r^- - 1 \end{aligned}$$

V_1 和 V_2 可以写成

$$V_1 = e^{K_1 \sum_{r=1}^M (\sigma_r^+ + \sigma_r^-)(\sigma_{r+1}^+ + \sigma_{r+1}^-)} \quad (9.18.78)$$

$$V_2 = e^{K_2^* \sum_{r=1}^M (2\sigma_r^+\sigma_r^- - 1)} \quad (9.18.79)$$

(9.18.77)表示 σ_r^\pm 满足费米算符的对易关系, 这提示我们可以把 σ 算符变换为费米算符, 但是对于不同的 r , σ 算符是对易的, 这与费米算符的要求不符. 为了能够把 σ 算符变为费米算符, 约旦和维格纳构造了一个变换,

$$\begin{aligned}\sigma_r^+ &= e^{i\pi \sum_{j=1}^{r-1} c_j^+ c_j} c_r^+ \\ \sigma_r^- &= e^{i\pi \sum_{j=1}^{r-1} c_j^+ c_j} c_r\end{aligned}\quad (9.18.80)$$

其中 c_r^+ 和 c_r 为费米算符, 满足

$$[c_r, c_{r'}^+]_+ = \delta_{rr'}, \quad [c_r, c_{r'}]_+ = [c_r^+, c_{r'}^+]_+ = 0 \quad (9.18.81)$$

上述约旦-维格纳变换可以保持 σ 算符的对易关系. 先证明如下简单关系,

$$\begin{aligned}e^{i\pi c_j^+ c_j} c_j &= (-1)^{c_j^+ c_j} c_j = c_j \\ c_j e^{i\pi c_j^+ c_j} &= c_j (-1)^{c_j^+ c_j} = -c_j\end{aligned}\quad (9.18.82)$$

$$\begin{aligned}e^{i\pi c_j^+ c_j} c_j^+ &= (-1)^{c_j^+ c_j} c_j^+ = -c_j^+ \\ c_j^+ e^{i\pi c_j^+ c_j} &= c_j^+ (-1)^{c_j^+ c_j} = c_j^+\end{aligned}\quad (9.18.83)$$

注意到 c_j 算符的矢量空间的基矢量为 $|0\rangle$ 和 $|1\rangle$, 上面二等式的两边作用在这两个基矢上的效果完全相同. 当然, 也可以通过把指数算符展开成幂级数来证明.

我们来检查 σ 算符的对易关系. 注意到变换关系中指数上的求和上限比 r 小 1, 所以, 指数因子和 c_r 或 c_r^+ 是可以交换次序的. 首先,

$$\begin{aligned}\sigma_r^+ \sigma_r^+ &= e^{i\pi \sum_{j=1}^{r-1} c_j^+ c_j} c_r^+ e^{i\pi \sum_{j=1}^{r-1} c_j^+ c_j} c_r^+ \\ &= e^{i2\pi \sum_{j=1}^{r-1} c_j^+ c_j} c_r^+ c_r^+ = 0\end{aligned}$$

同样可以验证

$$\sigma_r^- \sigma_r^- = 0$$

再看

$$\sigma_r^+ \sigma_r^- + \sigma_r^- \sigma_r^+ = e^{i2\pi \sum_{j=1}^{r-1} c_j^+ c_j} (c_r^+ c_r + c_r c_r^+) = \mathbf{1}$$

得到上式时, 注意到 $e^{i2\pi \sum_{j=1}^{r-1} c_j^+ c_j} = \mathbf{1}$, 这是因为 $\sum_{j=1}^{r-1} c_j^+ c_j$ 作用在费米算符的矢量空间上得到整数.

最后, 我们验证不同 r 的对易关系, 设 $r' > r$

$$\begin{aligned}\sigma_r^+ \sigma_{r'}^+ - \sigma_{r'}^+ \sigma_r^+ &= e^{i\pi \sum_{j=r+1}^{r'-1} c_j^+ c_j} \left(c_r^+ e^{i\pi c_r^+ c_r} c_{r'}^+ - e^{i\pi c_r^+ c_r} c_r^+ c_{r'}^+ \right) \\ &= e^{i\pi \sum_{j=r}^{r'-1} c_j^+ c_j} (c_r^+ c_{r'}^+ + c_{r'}^+ c_r^+) = 0\end{aligned}$$

这里, 利用了(9.18.83), 同样, 利用(9.18.82), 得到

$$\begin{aligned}\sigma_r^- \sigma_{r'}^- - \sigma_{r'}^- \sigma_r^- &= e^{i\pi \sum_{j=r+1}^{r'-1} c_j^+ c_j} \left(c_r^+ e^{i\pi c_r^+ c_r} c_{r'}^- - e^{i\pi c_r^+ c_r} c_{r'}^- c_r^+ \right) \\ &= -e^{i\pi \sum_{j=r+1}^{r'-1} c_j^+ c_j} (c_r c_{r'} + c_{r'} c_r) = 0\end{aligned}$$

以及

$$\begin{aligned}\sigma_r^- \sigma_{r'}^+ - \sigma_{r'}^+ \sigma_r^- &= e^{i\pi \sum_{j=r+1}^{r'-1} c_j^+ c_j} \left(c_r e^{i\pi c_r^+ c_r} c_{r'}^+ - e^{i\pi c_r^+ c_r} c_{r'}^+ c_r \right) \\ &= -e^{i\pi \sum_{j=r+1}^{r'-1} c_j^+ c_j} (c_r c_{r'}^+ + c_{r'}^+ c_r) = 0\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\sigma_r^+ \sigma_{r'}^- - \sigma_{r'}^- \sigma_r^+ &= e^{i\pi \sum_{j=r+1}^{r'-1} c_j^+ c_j} \left(c_r^+ e^{i\pi c_r^+ c_r} c_{r'}^- - e^{i\pi c_r^+ c_r} c_{r'}^- c_r^+ \right) \\ &= e^{i\pi \sum_{j=r+1}^{r'-1} c_j^+ c_j} (c_r c_{r'}^- + c_{r'}^- c_r) = 0\end{aligned}$$

即约旦-维格纳变换可以保持 σ 算符的对易关系, 于是, 在此变换下,

$$\mathbf{V}_1 = e^{K_1 \sum_{r=1}^M (c_r^+ - c_r)} (c_{r+1}^+ + c_{r+1}) \quad (9.18.84)$$

$$\mathbf{V}_2 = e^{K_2^* \sum_{r=1}^M (2c_r^+ c_r - 1)} \quad (9.18.85)$$

我们还要考察 σ 算符的边界条件如何变换, 这只涉及 \mathbf{V}_1 中的 $(\sigma_M^+ + \sigma_M^-)(\sigma_1^+ + \sigma_1^-)$ 一项, 把约旦-维格纳变换代入

$$\begin{aligned}(\sigma_M^+ + \sigma_M^-)(\sigma_1^+ + \sigma_1^-) &= e^{i\pi \sum_{j=1}^{M-1} c_j^+ c_j} (c_M^+ + c_M)(c_1^+ + c_1) \\ &= e^{i\pi \sum_{j=1}^M c_j^+ c_j} \left(e^{i\pi c_M^+ c_M} c_M^+ + e^{i\pi c_M^+ c_M} c_M \right) (c_1^+ + c_1) \\ &= (-1)^n (-c_M^+ + c_M)(c_1^+ + c_1)\end{aligned}$$

这里 $n = \sum_{j=1}^M c_j^+ c_j$ 为总费米子数算符, 注意到 \mathbf{V}_1 中的算符以 $c_r^+ c_{r+1}^+ + c_r^+ c_{r+1} + c_{r+1}^+ c_r + c_{r+1} c_r$ 的组合形式出现, 第一项使得费米子数增加 2, 最后一项使得费米子数减少 2, 中间两项保持费米子数不变, 从而 $(-1)^n$ 保持不变, 而 \mathbf{V}_2 中的项保持费米子数不变. 这样, 费米子的空间可以分成偶数个费米子和奇数个费米子子空间. 如果总的费米子数为偶数, 选择边界条件

$$c_{M+1}^+ = -c_1^+, \quad c_{M+1} = -c_1 \quad (9.18.86)$$

如果总的费米子为奇数, 则选择

$$c_{M+1}^+ = c_1^+, \quad c_{M+1} = c_1 \quad (9.18.87)$$

这样

$$\mathbf{V}_1 = e^{K_1 \sum_{r=1}^M (c_r^+ - c_r)} (c_{r+1}^+ + c_{r+1}) \quad (9.18.88)$$

就完全指定了.

对费米算符做正则变换

$$\begin{aligned} a_q &= \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_{r=1}^M c_r e^{-iqr} \\ a_q^+ &= \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_{r=1}^M c_r^+ e^{iqr} \end{aligned} \quad (9.18.89)$$

其逆变换为

$$\begin{aligned} c_r &= \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_q a_q e^{iqr} \\ c_r^+ &= \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_q a_q^+ e^{-iqr}. \end{aligned} \quad (9.18.90)$$

进一步假定 M 是偶数. 由边界条件, $q = j\pi/M$, 当费米子数为偶数时,

$$j = \pm 1, \pm 3, \dots, \pm(M-1) \quad (9.18.91)$$

当费米子数为奇数时,

$$j = 0, \pm 2, \pm 4, \dots, \pm(M-2), M \quad (9.18.92)$$

直接计算可以验证, a_q^+ 和 a_q 满足费米子对易关系

$$\begin{aligned} [a_q, a_{q'}^+]_+ &= \frac{1}{M} \sum_r \sum_{r'} e^{-iqr+iq'r'} [c_r, c_{r'}^+]_+ \\ &= \frac{1}{M} \sum_r \sum_{r'} e^{-iqr+iq'r'} \delta_{rr'} \\ &= \frac{1}{M} \sum_r e^{-i(q-q')r} \end{aligned} \quad (9.18.93)$$

而 $q \neq q'$ 时,

$$\begin{aligned} \sum_r e^{-i(q-q')r} &= \frac{e^{-i(q-q')} - e^{-i(q-q')(M+1)}}{1 - e^{-i(q-q')}} \\ &= e^{-i(q-q')\frac{M+1}{2}} \frac{\sin \frac{(q-q')M}{2}}{\sin \frac{q-q'}{2}} \end{aligned}$$

$$\frac{\sin \frac{(q-q')M}{2}}{\sin \frac{q-q'}{2}} = \frac{\sin \frac{1}{2}(j-j')\pi}{\sin \frac{1}{2M}(j-j')\pi}$$

因 $j-j'$ 为偶数, 所以 $\frac{1}{2}(j-j')$ 为整数, $\sin \frac{1}{2}(j-j')\pi = 0$. $q = q'$ 时,

$$\sum_r e^{-i(q-q')r} = \sum_r 1 = M$$

即

$$\frac{1}{M} \sum_r e^{-i(q-q')r} = \delta_{qq'} \quad (9.18.94)$$

于是,

$$[a_q, a_{q'}^+]_+ = \delta_{qq'} \quad (9.18.95)$$

同样可证

$$[a_q, q_{q'}]_+ = [a_q^+, a_{q'}^+]_+ = 0 \quad (9.18.96)$$

a_q 和 a_q^+ 是 q 费米子的消灭和产生算符. 这样

$$\begin{aligned} \sum_{r=1}^M (2c_r^+ c_r - 1) &= 2 \frac{1}{M} \sum_{r=1}^M \sum_q \sum_{q'} a_q^+ a_{q'} e^{-i(q-q')r} - M \\ &= 2 \sum_q a_q^+ a_q - M \end{aligned}$$

注意到对 q 的求和是 M 项, 一半 q 为正, 另一半为负, $M = \sum_q 1 = \sum_{q \geq 0} 2$, 而

$$\sum_q a_q^+ a_q = \sum_{q > 0} (a_q^+ a_q + a_{-q}^+ a_{-q})$$

于是

$$\sum_{r=1}^M (2c_r^+ c_r - 1) = 2 \sum_{q > 0} (a_q^+ a_q + a_{-q}^+ a_{-q} - 1)$$

$$V_2 = e^{2K_2^* \sum_{q > 0} (a_q^+ a_q + a_{-q}^+ a_{-q} - 1)} \quad (9.18.97)$$

对 V_1 ,

$$\begin{aligned} \sum_{r=1}^M (c_r^+ - c_r)(c_{r+1}^+ + c_{r+1}) &= \sum_{r=1}^M (c_r^+ c_{r+1}^+ + c_r^+ c_{r+1} + c_{r+1}^+ c_r + c_{r+1} c_r) \\ &= \frac{1}{M} \sum_q \sum_{q'} \sum_{r=1}^M [a_q^+ a_{q'}^+ e^{-i(q+q')r - iq'} + a_q^+ a_{q'} e^{-iq - q'r + iq'} + a_q^+ a_{q'} e^{-i(q-q')r - iq} + a_q q_{q'} e^{i(q+q')r}] \\ &= \sum_q [a_q^+ a_{-q}^+ e^{iq} + a_q^+ a_q (e^{iq} + e^{-iq}) + a_q a_{-q} e^{iq}] \end{aligned}$$

把上式中对于负 q 的一半求和变为正 q 求和, 得到

$$\sum_{r=1}^M (c_r^+ - c_r)(c_{r+1}^+ + c_{r+1}) = \sum_{q > 0} [2 \cos q (a_q^+ a_q + a_{-q}^+ a_{-q}) - 2i \sin q (a_q^+ a_{-q}^+ + a_q a_{-q})]$$

即

$$V_1 = e^{2K_1 \sum_{q > 0} [\cos q (a_q^+ a_q + a_{-q}^+ a_{-q}) - i \sin q (a_q^+ a_{-q}^+ + a_q a_{-q})]} \quad (9.18.98)$$

到此, 我们已经做到了对于 q 的对角化, 即 V_1 和 V_2 均可写为各 q 的项相乘的形式, 且不同的 q 的项是对易的.

为了计算方便, 把 $V = V_1 V_2$ 改写为

$$V = V_2^{1/2} V_1 V_2^{1/2} \quad (9.18.99)$$

这个变换, 不会改变 $\text{Tr } V^N$ 的值. 这样, 就有

$$V = \prod_{q>0} V_q = \prod_{q>0} V_{2q}^{1/2} V_{1q} V_{2q}^{1/2} \quad (9.18.100)$$

其中的

$$\begin{aligned} V_{1q} &= e^{2K_1 [\cos q (a_q^+ a_q + a_{-q}^+ a_{-q}) - i \sin q (a_q^+ a_{-q}^+ + a_q a_{-q})]} \\ V_{2q}^{1/2} &= e^{K_2^* (a_q^+ a_q + a_{-q}^+ a_{-q} - 1)} \end{aligned} \quad (9.18.101)$$

对于每个 q , 有四个可能的状态, $|0\rangle$, $|1_q\rangle = a_q^+ |0\rangle$, $|1_{-q}\rangle = a_{-q}^+ |0\rangle$, $|2\rangle = a_q^+ a_{-q}^+ |0\rangle$. V_{2q} 在费米子数表象下是对角的, 两个单粒子态是 V_q 的本征态,

$$V_{1q} a_{\pm q}^+ |0\rangle = e^{2K_1 \cos q} a_{\pm q}^+ |0\rangle \quad (9.18.102)$$

而

$$V_{2q} a_{\pm q}^+ |0\rangle = a_{\pm q}^+ |0\rangle \quad (9.18.103)$$

所以 V_q 在单粒子态对应的本征值是:

$$\lambda_{1q} = e^{2K_1 \cos q} \quad (9.18.104)$$

V_{1q} 可以改变两个费米子, 这样 $|0\rangle$, $|2\rangle = a_q^+ a_{-q}^+ |0\rangle$ 在 V_{1q} 作用下封闭. 所以, 还需要计算 1 个 2×2 矩阵的本征值. 在 $|0\rangle$, $|2\rangle$ 的空间, $V_{2q}^{1/2}$ 是对角的

$$V_{2q}^{1/2} = \begin{bmatrix} e^{-K_2^*} & 0 \\ 0 & e^{K_2^*} \end{bmatrix} \quad (9.18.105)$$

现在计算 V_{1q} 的矩阵元, 为此, 需要得到 V_{1q} 作用于 $|0\rangle$ 和 $|2\rangle$ 的结果, 设

$$V_{1q} |0\rangle = \alpha |0\rangle + \beta |2\rangle, \quad V_{1q} |2\rangle = \gamma |0\rangle + \delta |2\rangle$$

两边对 K_1 求导, 对第一个方程, 得到

$$\left[2 \cos q (a_q^+ a_q + a_{-q}^+ a_{-q}) - 2i \sin q (a_q^+ a_{-q}^+ + a_q a_{-q}) \right] V_{1q} |0\rangle = \frac{d\alpha}{dK_1} |0\rangle + \frac{d\beta}{dK_1} |2\rangle$$

即

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dK_1} |0\rangle + \frac{d\beta}{dK_1} |2\rangle &= [2 \cos q (a_q^+ a_q + a_{-q}^+ a_{-q}) - 2i \sin q (a_q^+ a_{-q}^+ + a_q a_{-q})] (\alpha |0\rangle + \beta |2\rangle) \\ &= 2i\beta \sin q |0\rangle + [4\beta \cos q - 2i\alpha \sin q] |2\rangle \end{aligned}$$

即

$$\begin{aligned}\frac{d\alpha}{dK_1} &= 2i\beta \sin q \\ \frac{d\beta}{dK_1} &= 4\beta \cos q - 2i\alpha \sin q\end{aligned}\quad (9.18.106)$$

初始条件为 $\alpha(0) = 1$, $\beta(0) = 0$. 上式为一阶线性常微分方程组, 令解为 $\alpha = Ae^{\lambda K_1}$, $\beta = Be^{\lambda K_1}$, 代入得到

$$\begin{aligned}\lambda A &= 2iB \sin q, \\ \lambda B &= 4B \cos q - 2iA \sin q\end{aligned}$$

有解的条件为其系数行列式为 0, 得到

$$\lambda^2 - 4 \cos q \lambda - 4 \sin^2 q = 0$$

解得

$$\lambda = 2 \cos q \pm 2$$

则

$$\begin{aligned}\alpha &= e^{2K_1 \cos q} (A_1 e^{2K_1} + A_2 e^{-2K_1}) \\ \beta &= e^{2K_1 \cos q} (B_1 e^{2K_1} + B_2 e^{-2K_1})\end{aligned}\quad (9.18.107)$$

由 $\beta(0) = 0$, 得到

$$B_2 = -B_1$$

$$\beta = Be^{2K_1 \cos q} \sinh 2K_1$$

而由 β 的方程

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{1}{2i \sin q} \left(4\beta \cos q - \frac{d\beta}{dK_1} \right) \\ &= \frac{2Be^{2K_1 \cos q}}{2i \sin q} (\cos q \sinh 2K_1 - \cosh 2K_1)\end{aligned}$$

由 $\alpha(0) = 1$, 定出 $B = -i \sin q$, 最后得到

$$\begin{aligned}\alpha &= e^{2K_1 \cos q} (\cosh 2K_1 - \cos q \sinh 2K_1) \\ \beta &= -ie^{2K_1 \cos q} \sin q \sinh 2K_1\end{aligned}\quad (9.18.108)$$

类似可以得到

$$\begin{aligned}\gamma &= ie^{2K_1 \cos q} \sin q \sinh 2K_1 \\ \delta &= e^{2K_1 \cos q} (\cosh 2K_1 + \cos q \sinh 2K_1)\end{aligned}\quad (9.18.109)$$

于是

$$\begin{aligned} V_q &= e^{2K_1 \cos q} \begin{bmatrix} e^{-K_2^*} & 0 \\ 0 & e^{K_2^*} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cosh 2K_1 - \cos q \sinh 2K_1 & i \sin q \sinh 2K_1 \\ -i \sin q \sinh 2K_1 & \cosh 2K_1 + \cos q \sinh 2K_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{-K_2^*} & 0 \\ 0 & e^{K_2^*} \end{bmatrix} \\ &= e^{2K_1 \cos q} \begin{bmatrix} e^{-2K_2^*} (\cosh 2K_1 - \cos q \sinh 2K_1) & i \sin q \sinh 2K_1 \\ -i \sin q \sinh 2K_1 & e^{2K_2^*} (\cosh 2K_1 + \cos q \sinh 2K_1) \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (9.18.110)$$

若上面矩阵的本征值为 λ_{\pm} , 则

$$\begin{aligned} \lambda_+(q) + \lambda_-(q) &= \text{Tr } V_q \\ &= e^{2K_1 \cos q} [2 \cosh 2K_1 \cosh 2K_2^* + 2 \cos q \sinh 2K_1 \sinh 2K_2^*] \end{aligned} \quad (9.18.111)$$

$$\lambda_+(q)\lambda_-(q) = \det(V_q) = e^{4K_1 \cos q} \quad (9.18.112)$$

与 $\epsilon(q)$ 无关, 这表明本征值可以写成

$$\lambda_{\pm}(q) = e^{2K_1 \cos q \pm \epsilon(q)}$$

利用(9.18.111), 得到

$$\cosh \epsilon(q) = \cosh 2K_1 \cosh 2K_2^* + \cos q \sinh 2K_1 \sinh 2K_2^* \quad (9.18.113)$$

在前面的计算中, 实际上隐含着是对于费米子数为偶数的情形做计算, 对于奇数个费米子的情形, 还应该包含 $q=0$ 和 $q=\pi$ 的项, 对应的矩阵为

$$\begin{aligned} V_{10} &= \exp \{2K_1 a_0^+ a_0\} \\ V_{20} &= \exp \left\{ 2K_2^* \left(a_0^+ a_0 - \frac{1}{2} \right) \right\} \\ V_{1\pi} &= \exp \{-2K_1 a_{\pi}^+ a_{\pi}\} \\ V_{2\pi} &= \exp \left\{ 2K_2^* \left(a_{\pi}^+ a_{\pi} - \frac{1}{2} \right) \right\} \end{aligned}$$

对应的本征值分别为

$$\begin{aligned} \lambda_+(0) &= e^{2K_1 + K_2^*} \\ \lambda_-(0) &= e^{-K_2^*} \\ \lambda_+(\pi) &= e^{-K_2^*} \\ \lambda_-(\pi) &= e^{K_2^* - 2K_1} \end{aligned}$$

在 $q=\pi$ 的情形, 若 $K_1 > K_2^*$ 则 $\lambda_+(\pi) > \lambda_-(\pi)$, 若 $K_1 < K_2^*$, 则 $\lambda_-(\pi) > \lambda_+(\pi)$.

最后, 写出偶数费米子空间和奇数费米子空间的最大本征值, 已经包含了 $(2 \sinh 2K_2)^{M/2}$ 因子.

$$\begin{aligned}\Lambda_e &= (2 \sinh 2K_2)^{M/2} \prod_{q>0} \lambda_+(q) \\ &= (2 \sinh 2K_2)^{M/2} e^{\sum_{q>0} [2 \cos q + \epsilon(q)]} \\ &= (2 \sinh 2K_2)^{M/2} \frac{1}{2} \sum_q \epsilon(q)\end{aligned}\quad (9.18.114)$$

在最后一步, 利用了 $\sum_q \cos q = 0$. 考虑到 $q = 0$ 和 $q = \pi$ 的项, 我们发现, 当 $K_1 > K_2^*$ 时,

$$\Lambda_o = (2 \sinh 2K_2)^{M/2} e^{2K_1 + \frac{1}{2} \sum_{q \neq 0, \pi} \epsilon(q)}$$

当 $K_1 < K_2^*$ 时

$$\Lambda_o = (2 \sinh 2K_2)^{M/2} e^{2K_2^* + \frac{1}{2} \sum_{q \neq 0, \pi} \epsilon(q)}$$

注意到 M 是一个巨大的数, 为 10^{23} 量级, 所以, 对 q 的求和实际上可以化为积分, 注意到相邻 q 的间隔为 $\frac{2\pi}{M}$,

$$\sum_q \epsilon(q) = \frac{M}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dq \epsilon(q)$$

在偶数费米子空间, $q \neq 0, q \neq \pi$, 但当 $M \rightarrow \infty$, q 可以趋向于 0 和 π . 总是取 $\epsilon(q)$ 为正. 当 $q \rightarrow 0$,

$$\cosh \epsilon(q \rightarrow 0) = \cosh 2(K_1 + K_2^*)$$

即

$$\lim_{q \rightarrow 0} \epsilon(q) = 2(K_1 + K_2^*)$$

当 $q \rightarrow \pi$,

$$\cosh \epsilon(q \rightarrow \pi) = \cosh 2(K_1 - K_2^*)$$

即

$$\lim_{q \rightarrow \pi} \epsilon(q) = 2|K_1 - K_2^*|$$

而

$$\begin{aligned}\frac{1}{2} \lim_{q \rightarrow 0} \epsilon(q) + \frac{1}{2} \lim_{q \rightarrow \pi} \epsilon(q) &= |K - K^*| + (K + K^*) \\ &= 2K_1 \quad \text{若 } K_1 > K_2^* \\ &= 2K_2^* \quad \text{若 } K_2^* > K_1\end{aligned}$$

这样, 当 $M \rightarrow \infty$ 时, 偶数个费米子空间的最大本征值和奇数个费米子空间的最大本征值是简并的. 如果我们只考虑其中之一, 则自由能将少算 $-kT \ln 2$ 一项, 这完全可以忽略.

总结以上, 就能得到系统的自由能为

$$G(T, h = 0) = -\frac{NMkT}{2} \ln(2 \sinh 2K_2) - \frac{NMkT}{4\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dq \epsilon(q) \quad (9.18.115)$$

即

$$\begin{aligned} \frac{\beta G(T, h = 0)}{NM} &= \beta g(T, h = 0) \\ &= -\frac{1}{2} \ln(2 \sinh 2K_2) - \frac{1}{4\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dq \epsilon(q) \end{aligned} \quad (9.18.116)$$

$$\cosh \epsilon(q) = \cosh 2K_1 \cosh 2K_2^* + \cos q \sinh 2K_1 \sinh 2K_2^* \quad (9.18.117)$$

其中的 $\epsilon(q)$ 由(9.18.117)给出, 为了具体写出其形式, 利用如下恒等式

$$\begin{aligned} |x| &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \ln(2 \cosh x \pm 2 \cos \phi) \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\phi \ln(2 \cosh x \pm 2 \cos \phi) \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} d\phi \ln(2 \cosh x \pm 2 \cos \phi) \end{aligned} \quad (9.18.118)$$

为了证明上式, 先取正号, 设右边的积分为 $f(x)$, 对 x 求导, 得到

$$\frac{df}{dx} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \frac{2 \sinh x}{2 \cosh x + 2 \cos \phi}$$

做代换 $z = e^{i\phi}$, 上述积分成为

$$\frac{df}{dx} = \frac{1}{2\pi i} \oint_{|z|=1} dz \frac{2 \sinh x}{2z \cosh x + z^2 + 1}$$

分母可以分解为 $(z + e^{-x})(z + e^x)$, 若 $x > 0$, 则根 $-e^{-x}$ 在积分环路内, 若 $x < 0$, 则 $-e^x$ 在积分环路内, 利用留数定理求得上述积分为

$$\frac{df}{dx} = \begin{cases} 1 & (x > 0) \\ -1 & (x < 0) \end{cases}$$

由此,

$$f(x) = |x| + C$$

当 $x = 0$ 时, 可求得^①

$$\int_0^{2\pi} \ln(2 + 2 \cos(\phi)) d\phi = 0$$

即 $C = 0$. 这样就证明了公式(9.18.118)的正号情形. 通过变量变换, 可以得到负号情形与正号情形相同. 利用此公式, 得到

$$\begin{aligned} \epsilon(q) &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \ln(2 \cosh \epsilon(q) + 2 \cos \phi) \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \ln(2 \cosh 2K_1 \cosh 2K_2^* + 2 \cos q \sinh 2K_1 \sinh 2K_2^* + 2 \cos \phi) \end{aligned} \quad (9.18.121)$$

通过简单的变量替换, 可以把上式的积分限变为 $[-\pi, \pi]$, 再利用 $\sinh 2K_2 \sinh 2K_2^* = 1$,

① 证明如下

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \ln(2 + 2 \cos(\phi)) d\phi &= 2\pi \ln 2 + 2 \int_0^{\pi} \ln(1 + \cos \phi) d\phi \\ &= 2\pi \ln 2 + 2 \int_0^{\pi} \ln(1 - \cos \phi) d\phi \end{aligned} \quad (9.18.119)$$

上式的积分, 在 $[0, \pi]$ 和 $[\pi, 2\pi]$ 两个区间的积分值相同, 这只要把 $[\pi, 2\pi]$ 区间的积分做变换 $\phi' = 2\pi - \phi$ 即可证明. 被积函数中的 $\cos \phi$ 换成 $-\cos \phi$, 积分值不变, 这可以通过做变换 $\phi' = \pi - \phi$ 得到证明. 现在看积分

$$\begin{aligned} \int_0^{\pi} \ln(1 - \cos \phi) d\phi &= \int_0^{\pi} \ln \left(2 \sin \frac{\phi}{2} \right) d\phi \\ &= \pi \ln 2 + 4 \int_0^{\pi/2} \ln \sin \phi d\phi \end{aligned} \quad (9.18.120)$$

而

$$\begin{aligned} \int_0^{\pi/2} \ln \sin \phi d\phi &= 2 \int_0^{\pi/4} \ln \sin 2t dt \\ &= 2 \int_0^{\pi/4} \ln (2 \sin t \cos t) \\ &= \frac{\pi}{2} \ln 2 + 2 \int_0^{\pi/4} \ln \sin t dt + 2 \int_0^{\pi/4} \ln \cos t dt \end{aligned}$$

对最后一个积分做变换 $t = \frac{\pi}{2} - s$

$$\begin{aligned} 2 \int_0^{\pi/4} \ln \cos t dt &= 2 \int_{\pi/4}^{\pi/2} \ln \sin s ds \\ &= 2 \int_0^{\pi/2} \ln \sin t dt - 2 \int_0^{\pi/4} \ln \sin t dt \end{aligned}$$

代入上式得到

$$\int_0^{\pi/2} \ln \sin \phi d\phi = \frac{\pi}{2} \ln 2 + 2 \int_0^{\pi/2} \ln \sin t dt$$

解得

$$\int_0^{\pi/2} \ln \sin \phi d\phi = -\frac{\pi}{2} \ln 2$$

把此结果代入(9.18.120)再代入(9.18.119), 得到

$$\int_0^{2\pi} \ln(2 + 2 \cos(\phi)) d\phi = 0$$

即 $\cosh 2K_2^* = \frac{\cosh 2K_2}{\sinh 2K_2}$, 上式可以变为

$$\begin{aligned} \epsilon(q) = & \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\phi \ln(\cosh 2K_1 \cosh 2K_2 + \cos q \sinh 2K_1 + \cos \phi \sinh 2K_2) \\ & + \ln 2 - \ln(\sinh 2K_2) \end{aligned}$$

代入(9.18.116), 得到

$$\begin{aligned} \beta g(T, h = 0) = & -\frac{1}{2} \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\pi}^{\pi} dq \int_{-\pi}^{\pi} d\phi \ln(\cosh 2K_1 \cosh 2K_2 \\ & + \cos q \sinh 2K_1 + \cos \phi \sinh 2K_2) - \ln 2 \end{aligned} \quad (9.18.122)$$

这一表示式明显表示出对于 K_1 和 K_2 的对称.

看一个极限情况, 如果 $J_2 = 0$, 即 $K_2 = 0$, 则我们的模型就是 N 个一维链, 由上式取 $K_2 \rightarrow 0$ 的极限, 得到

$$\begin{aligned} \beta g(T, h = 0) = & -\frac{1}{4\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dq \int_{-\pi}^{\pi} d\phi \ln(\cosh 2K_1 + \cos q \sinh 2K_1) - \ln 2 \\ = & -\frac{1}{2} \ln \sinh 2K_1 - \frac{1}{2} \operatorname{arccosh}(\coth 2K_1) - \frac{1}{2} \ln 2 \\ = & -\ln \cosh K_1 - \ln 2 \end{aligned} \quad (9.18.123)$$

上面的第二步, 利用了(9.18.121), 在第三步, 则利用

$$\begin{aligned} \operatorname{arccosh}(\coth 2K_1) = & \ln(\coth 2K_1 + \sqrt{\coth^2 2K_1 - 1}) \\ = & \ln(\cosh(2K_1) + 1) - \ln \sinh(2K_1) \\ = & \ln 2 + 2 \ln \cosh K_1 - \ln \sinh(2K_1) \end{aligned}$$

下面, 我们仅仅对于 $J_1 = J_2 = J$ 从而 $K_1 = K_2 = K$ 做进一步讨论, 感兴趣的同学可以对 $J_1 \neq J_2$ 做一些计算和分析. 在此情形下, 有

$$\beta g(T, h = 0) = -\frac{1}{2} \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\pi}^{\pi} dq \int_{-\pi}^{\pi} d\phi \ln(\cosh^2 2K + \sinh 2K(\cos q + \cos \phi)) - \ln 2 \quad (9.18.124)$$

显然, 上式的奇异性只能来自对数, 对数内的部分, 是大于 0 的, 其最小点处于 $\phi \rightarrow \pm\pi$ 和 $1 \rightarrow \pm\pi$ 处. 对上式的 ϕ 和 q 分别在 $[0, \pi]$ 和 $[-\pi, 0]$ 做变量替换 $\phi' = \pi - \phi$, $q' = \pi - q$ 和 $\phi' = -(\phi + \pi)$, $q' = -(q + \pi)$, 可以变为

$$\beta g(T, h = 0) = -\frac{1}{2} \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\pi}^{\pi} dq \int_{-\pi}^{\pi} d\phi \ln(\cosh^2 2K - \sinh 2K(\cos q + \cos \phi)) - \ln 2 \quad (9.18.125)$$

此式对数中的表示式在 $q = \phi = 0$ 是极小, 为

$$\cosh^2 2K - 2 \sinh 2K = (\sinh 2K - 1)^2$$

上式等于 0 给出临界温度满足的方程, 即

$$\sinh 2K_c = 1 \quad (9.18.126)$$

等价的, 有

$$\cosh 2K_c = \sqrt{2}, \quad \tanh K_c = \sqrt{2} - 1 \quad (9.18.127)$$

由此解得临界温度为

$$K_c = \frac{1}{2} \ln(1 + \sqrt{2}) = 0.44069 \quad (9.18.128)$$

$$kT_c = 2.26919J \quad (9.18.129)$$

在 T_c 附近, 令 $t = 1 - \frac{T}{T_c}$, 考虑到奇异性发生在 $q = 0, \phi = 0$ 附近, 在 $t = 0$ 和 $q = 0, \phi = 0$ 展开, 得到

$$\beta g(T, h = 0) = -\frac{1}{2} \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\pi}^{\pi} dq \int_{-\pi}^{\pi} d\phi \ln(C_1 t^2 + C_2(q^2 + \phi^2)) - \ln 2$$

完成上面的积分, 得到

$$\beta g(T, h = 0) = \beta_c g(T_c, h = 0) - \frac{1}{2} b t^2 \ln |t| \quad (9.18.130)$$

内能

$$u \sim \frac{\partial \beta g(T, h = 0)}{\partial t} \approx -b t \ln |t| \quad (9.18.131)$$

比热

$$c \sim \frac{\partial u}{\partial t} \approx -b \ln |t| \quad (9.18.132)$$

即比热在临界温度处对数发散.

现在仔细研究(9.18.125). 注意到 $\cos q, \cos \phi$ 为偶函数, 所以, 积分限可以变为 $[0, \pi]$, 这样就有

$$\begin{aligned} \beta g(T, h = 0) = & -\frac{1}{2} \frac{1}{\pi^2} \int_0^{\pi} dq \int_0^{\pi} d\phi \ln \left(\frac{\cosh^2 2K}{\sinh 2K} - (\cos q + \cos \phi) \right) \\ & - \frac{1}{2} \ln(\sinh 2K) - \ln 2 \end{aligned}$$

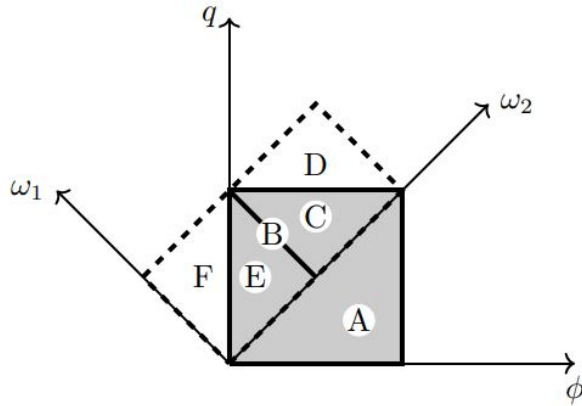
式中的 $\cos q + \cos \phi$ 可以改写为

$$\cos q + \cos \phi = 2 \cos \frac{q + \phi}{2} \cos \frac{q - \phi}{2}$$

对于 q 和 ϕ 的积分如图中阴影部分所示. 现在, 把积分的区域改为由虚线包围的面积, 可以证明, 在这两个区域的积分结果是相同的.^①

^① 如图, 在各个区域的积分满足如下关系

$$\int_A = \int_B \quad \int_E = \int_F \quad \int_C = \int_D$$



这样, 做变量变换

$$\omega_1 = \frac{q - \phi}{2} \quad \omega_2 = \frac{q + \phi}{2}$$

得到

$$\begin{aligned} \beta g(T, h = 0) = & -\frac{1}{\pi^2} \int_0^\pi d\omega_2 \int_0^{\pi/2} d\omega_1 \ln \left[\frac{\cosh^2 2K}{\sinh 2K} + 2 \cos \omega_1 \cos \omega_2 \right] \\ & - \frac{1}{2} \ln (\sinh 2K) - \ln 2 \end{aligned} \quad (9.18.133)$$

对 ω_2 的积分可以再次使用(9.18.118),

$$\begin{aligned} \beta g(T, h = 0) = & -\frac{1}{\pi^2} \int_0^{\pi/2} d\omega_1 \int_0^\pi d\omega_2 \ln \left(\frac{\cosh 2K \coth 2K}{\cos \omega_1} + 2 \cos \omega_2 \right) \\ & - \frac{1}{\pi^2} \int_0^\pi d\omega_2 \int_0^{\pi/2} d\omega_1 \ln (\cos \omega_1) - \frac{1}{2} \ln (\sinh 2K) - \ln 2 \\ = & -\frac{1}{\pi} \int_0^{\pi/2} d\omega_1 \cosh^{-1} \frac{\cosh^2 2K}{2 \sinh 2K \cos \omega_1} \\ & - \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi/2} d\omega_1 \ln (\cos \omega_1) - \frac{1}{2} \ln (\sinh 2K) - \ln 2 \end{aligned}$$

于是就有

$$\int_D + \int_F = \int_A$$

我们证明上述诸等式, 为简明起见, 不写出被积函数. 交换 q 和 ϕ , $\cos \frac{q+\phi}{2} \cos \frac{q-\phi}{2}$ 不变, 积分区域则从 A 变到 B , 所以

$$\int_A = \int_0^\pi dq \int_q^\pi d\phi = \int_0^\pi d\phi \int_\phi^\pi dq = \int_B$$

做变量变换 $\phi' = -\phi$, $\cos \frac{q+\phi}{2} \cos \frac{q-\phi}{2}$ 不变, 积分区域从 E 变到 F , 即

$$\int_E = \int_0^{\pi/2} d\phi \int_\phi^{\pi-\phi} dq = \int_0^{\pi/2} d\phi \int_{-\phi}^{\pi+\phi} dq = \int_F$$

做变量变换 $q' = 2\pi - q$, $\cos \frac{q+\phi}{2} \cos \frac{q-\phi}{2}$ 不变, 积分区域从 C 变到 D , 即

$$\int_C = \int_{\pi/2}^\pi dq \int_{\pi-q}^q d\phi = \int_\pi^{3\pi/2} dq \int_{-\pi+q}^{2\pi-q} d\phi = \int_D$$

利用公式

$$\cosh^{-1} x = \ln \left[x + \sqrt{x^2 - 1} \right]$$

并定义

$$q(K) = \frac{2 \sinh 2K}{\cosh^2 2K} \quad (9.18.134)$$

有

$$\begin{aligned} \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi/2} d\omega_1 \cosh^{-1} \frac{\cosh^2 2K}{2 \sinh 2K \cos \omega_1} &= \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi/2} d\omega_1 \cosh^{-1} \frac{1}{q \cos \omega_1} \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi/2} d\omega_1 \ln \left(1 + \sqrt{1 - q^2 \sin^2 \omega_1} \right) - \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi/2} d\omega_1 \ln(q \cos \omega_1) \end{aligned}$$

代入前式, 并把积分变量由 ω_1 变为 θ , 得到

$$\beta g(T, h = 0) = -\ln(2 \cosh 2K) - \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi/2} d\theta \ln \frac{1 + \sqrt{1 - q^2 \sin^2 \theta}}{2} \quad (9.18.135)$$

函数 $q(K)$ 的图形如图9.18.1所示, 在 $K = 0$ 和 $K \rightarrow \infty$, $q(K) = 0$, 在 $K = K_c$ 处, $q(K_c) = 1$ 为其极大值. 简单的代数计算表明, 决定临界温度的几个等价公式分别为

$$\begin{aligned} \frac{2 \sinh 2K_c}{\cosh^2 2K_c} &= 1 \\ \cosh 2K_c &= \sqrt{2} \\ \sinh 2K_c &= 1 \\ \tanh K_c &= \sqrt{2} - 1 \end{aligned} \quad (9.18.136)$$

由 $K = \beta J$, $\frac{dK}{d\beta} = J$, 则内能密度为

$$u(T, 0) = \frac{\partial \beta g(T, 0)}{\partial \beta} = -2J \tanh 2K + \frac{Jq}{\pi} \frac{dq}{dK} \int_0^{\pi/2} d\theta \frac{\sin^2 \theta}{\Delta(1 + \Delta)}$$

其中

$$\Delta \equiv \sqrt{1 - q^2 \sin^2 \theta}$$

$$\begin{aligned} \int_0^{\pi/2} d\theta \frac{\sin^2 \theta}{\Delta(1 + \Delta)} &= -\frac{1}{q^2} \int_0^{\pi/2} d\theta \frac{1 - q^2 \sin^2 \theta - 1}{\Delta(1 + \Delta)} \\ &= -\frac{1}{q^2} \int_0^{\pi/2} d\theta \frac{\Delta}{1 + \Delta} + \frac{1}{q^2} \int_0^{\pi/2} d\theta \frac{1}{\Delta(1 + \Delta)} \\ &= -\frac{1}{q^2} \int_0^{\pi/2} d\theta \frac{\Delta}{1 + \Delta} + \frac{1}{q^2} \int_0^{\pi/2} d\theta \left[\frac{1}{\Delta} - \frac{1}{1 + \Delta} \right] \\ &= -\frac{\pi}{2q^2} + \frac{1}{q^2} \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{\Delta} \end{aligned}$$

得到

$$\begin{aligned} u(T, 0) &= \frac{\partial \beta g(T, 0)}{\partial \beta} \\ &= -2J \tanh 2K - \frac{J}{2q} \frac{dq}{dK} + \frac{J}{\pi q} \frac{dq}{dK} \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{\Delta} \end{aligned}$$

由(9.18.125), 可以求得

$$\frac{1}{q} \frac{dq}{dK} = -2 \coth 2K (2 \tanh^2 2K - 1)$$

$$-2 \tanh 2K - \frac{1}{2q} \frac{dq}{dK} = -\coth 2K$$

代入上式得到

$$u(T, 0) = -J \coth 2K \left[1 + \frac{2}{\pi} (2 \tanh^2 2K - 1) K_1(q) \right] \quad (9.18.137)$$

其中

$$K_1(q) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{\sqrt{1 - q^2 \sin^2 \theta}} \quad (9.18.138)$$

为第一类完全椭圆积分. 定义

$$q' = 2 \tanh^2 2K - 1$$

则

$$\begin{aligned} q'^2 + q^2 &= \frac{4 \sinh^2 2K}{\cosh^4 2K} + \left(\frac{2 \sinh^2 2K - \cosh^2 2K}{\cosh^2 2K} \right)^2 \\ &= \frac{4 \sinh^2 2K + \sinh^4 2K - 2 \sinh^2 2K + 1}{\cosh^4 2K} = 1 \end{aligned}$$

$$\frac{1}{q} \frac{dq}{dK} = -2q' \coth 2K \quad (9.18.139)$$

q 和 q' 随 K 的变化如图9.18.1所示.

内能可以写成

$$u(T, 0) = -J \coth 2K \left[1 + \frac{2}{\pi} q' K_1(q) \right] \quad (9.18.140)$$

为了得到比热的公式, 先计算几个导数

$$\begin{aligned} \frac{d \coth 2K}{dK} &= 2 - 2 \coth^2 2K \\ &= \coth^2 2K (2 \tanh^2 2K - 2) \\ &= -(1 - q') \coth^2 2K \end{aligned} \quad (9.18.141)$$

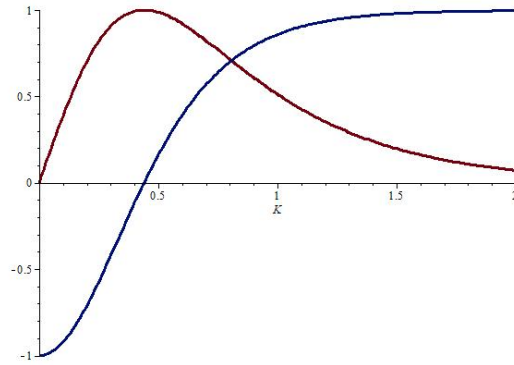


图 9.18.1:

$$\begin{aligned}
 \frac{dq'}{dK} &= 4 \tanh 2K (2 - 2 \tanh^2 2K) \\
 &= 4(1 - q') \tanh 2K \\
 &= 2(1 - q'^2) \coth 2K
 \end{aligned} \tag{9.18.142}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dK_1}{dK} &= \frac{1}{q} \frac{dq}{dK} \int_0^{\pi/2} d\theta \frac{q^2 \sin^2 \theta}{(1 - q^2 \sin^2 \theta)^{3/2}} \\
 &= \frac{1}{q} \frac{dq}{dK} \int_0^{\pi/2} d\theta \frac{q^2 \sin^2 \theta}{\Delta^3}
 \end{aligned}$$

考虑

$$\begin{aligned}
 \Delta &= \frac{(1 - q^2 \sin^2 \theta)^2}{\Delta^3} \\
 &= \frac{1}{\Delta^3} (1 - 2q^2 \sin^2 \theta + q^4 \sin^4 \theta) \\
 &= \frac{1}{\Delta^3} (1 - q^2 \sin^2 \theta - q^2 \sin^2 \theta (1 - q^2) - q^4 \sin^2 \theta \cos^2 \theta)
 \end{aligned}$$

即

$$\begin{aligned}
 (1 - q^2) \frac{q^2 \sin^2 \theta}{\Delta^3} &= \frac{1}{\Delta^3} (1 - q^2 \sin^2 \theta - q^4 \sin^2 \theta \cos^2 \theta) - \Delta \\
 &= \frac{1}{\Delta} - \Delta - \frac{d}{d\theta} \left(\frac{q^2 \sin \theta \cos \theta}{\Delta} \right) + \frac{q^2 (1 - 2 \sin^2 \theta)}{\Delta} \\
 &= \Delta - (1 - q^2) \frac{1}{\Delta} - \frac{d}{d\theta} \left(\frac{q^2 \sin \theta \cos \theta}{\Delta} \right)
 \end{aligned}$$

由此得到

$$\frac{q^2 \sin^2 \theta}{\Delta^3} = \frac{1}{1 - q^2} \Delta - \frac{1}{\Delta} - \frac{1}{1 - q^2} \frac{d}{d\theta} \left(\frac{q^2 \sin \theta \cos \theta}{\Delta} \right)$$

两边对 θ 积分, 得到

$$\begin{aligned} \int_0^{\pi/2} d\theta \frac{q^2 \sin^2 \theta}{\Delta^3} &= \frac{1}{1-q^2} \int_0^{\pi/2} d\theta \Delta - \int_0^{\pi/2} d\theta \frac{1}{\Delta} \\ &= \frac{E_1(q)}{1-q^2} - K_1(q) \end{aligned}$$

其中

$$E_1(q) = \int_0^{\pi/2} d\theta \sqrt{1 - q^2 \sin^2 \theta} \quad (9.18.143)$$

为第二类完全椭圆积分.

这样就有

$$\begin{aligned} \frac{dK_1(q)}{dq} &= \frac{1}{q} \int_0^{\pi/2} d\theta \frac{q^2 \sin^2 \theta}{\Delta^3} \\ &= \frac{E_1(q)}{q(1-q^2)} - \frac{sK_1(q)}{q} \end{aligned}$$

即

$$\begin{aligned} q' \frac{dK_1}{dK} &= \frac{q'}{q} \frac{dq}{dK} \left(\frac{E_1(q)}{1-q^2} - K_1(q) \right) \\ &= -2 \coth 2K (E_1(q) - q'^2 K_1(q)) \end{aligned} \quad (9.18.144)$$

式(9.18.140)对温度求导, 得到比热

$$\begin{aligned} c &= \frac{\partial u}{\partial T} \\ &= kK^2 \left\{ \frac{d \coth 2K}{dK} \left[1 + \frac{2}{\pi} q' K_1(q) \right] + \coth 2K \frac{2}{\pi} \frac{dq'}{dK} K_1(q) + \coth 2K \frac{2}{\pi} q' \frac{dK_1(q)}{dK} \right\} \end{aligned} \quad (9.18.145)$$

把上述已经求出的导数代入上式, 得到

$$\begin{aligned} c &= \frac{2k}{\pi} K^2 \coth^2 2K \left[-(1-q') \frac{\pi}{2} - (1-q') q' K_1(q) + 2(1-q'^2) K_1(q) - 2E_1(q) + 2q'^2 K_1(q) \right] \\ &= \frac{2k}{\pi} \beta^2 J^2 \coth^2 2K \left[2K_1(q) - 2E_1(q) - (1-q') \left(\frac{\pi}{2} + q' K_1(q) \right) \right] \end{aligned} \quad (9.18.146)$$

临界点对应于 $q = 1$, $q' = 0$, $\coth 2K_c = \sqrt{2}$. 在临界点附近,

$$\lim_{q \rightarrow 1} E_1(q) = 1, \quad \lim_{q \rightarrow 1} K_1(q) = \ln \frac{4}{|q'|} \quad (9.18.147)$$

(9.18.147) 的第一式是显然的. 我们看第二式, 当 $q = 1$ 时,

$$K_1(1) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{\sqrt{1 - \sin^2 \theta}} = \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{\cos \theta}$$

在积分上限处发散. 为方便讨论, 把发散点移到原点, 这只要做变换 $\theta' = \frac{\pi}{2} - \theta$ 即可, 得到

$$K_1(q) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{\sqrt{1 - q^2 \cos^2 \theta}}$$

把上述积分分为两段, 取 $1 - q \ll a \ll \pi$

$$K_1(q) = \int_0^a \frac{d\theta}{\sqrt{1 - q^2 \cos^2 \theta}} + \int_a^{\pi/2} \frac{d\theta}{\sqrt{1 - q^2 \cos^2 \theta}} \quad (9.18.148)$$

第二个积分中, 把 q 取成 1, 得到

$$\begin{aligned} \int_a^{\pi/2} \frac{d\theta}{\sqrt{1 - \cos^2 \theta}} &= \int_a^{\pi/2} \frac{d\theta}{\sin \theta} \\ &= -\ln \frac{1 - \cos a}{\sin a} \approx \ln 2 - \ln a \end{aligned}$$

对第一个积分, 把 $\cos^2 \theta$ 展开

$$\frac{1}{\sqrt{1 - q^2 \cos^2 \theta}} \approx \frac{1}{\sqrt{1 - q^2 + q^2 \theta^2}} \approx \frac{1}{\sqrt{q'^2 + \theta^2}}$$

注意到 $1 - q^2 = q'^2$, 得到

$$\int_0^a \frac{d\theta}{\sqrt{1 - q^2 \cos^2 \theta}} \approx \int_0^a \frac{1}{\sqrt{q'^2 + \theta^2}} = \ln \frac{a + \sqrt{a^2 + q'^2}}{\sqrt{q'^2}} \approx \ln \frac{2a}{|q'|} \quad (9.18.149)$$

(9.18.148)与(9.18.149)相加, 得到

$$K_1(q) = \ln \frac{4}{|q'|}$$

在 K_c 附近,

$$q' = 2 \tanh^2(2K_c + 2(K - K_c)) - 1 = -2\sqrt{2}K_c \left(1 - \frac{K}{K_c}\right)$$

于是, 在 T_c 附近

$$\begin{aligned} \frac{c}{k} &= \frac{4K_c^2}{\pi} \left[4 \ln 2 - 2 \ln(2\sqrt{2}K_c) - 2 \ln \left| 1 - \frac{K}{K_c} \right| - 2 - \frac{\pi}{2} \right] \\ &= -\frac{8K_c^2}{\pi} \ln \left| 1 - \frac{T}{T_c} \right| + \frac{8K_c^2}{\pi} \left[\ln \frac{\sqrt{2}}{K_c} - \left(1 + \frac{\pi}{4}\right) \right] \end{aligned} \quad (9.18.150)$$

图9.18.2 给出了比热的精确结果和按照上面近似公式得到的结果, 同时, 也画出了外斯平均场和 Bethe 近似下的结果.

Onsager 1947 年首先给出了 $h \rightarrow 0$ 时, 自发磁化的结果, 但没有发表. 杨振宁 1952 年发表了自发磁化的计算, 其结果是

$$m_I(0, T) = \begin{cases} 0 & (T > T_c) \\ [1 - [\sinh(2\beta J)]^{-4}]^{\frac{1}{8}} & (T < T_c) \end{cases} \quad (9.18.151)$$

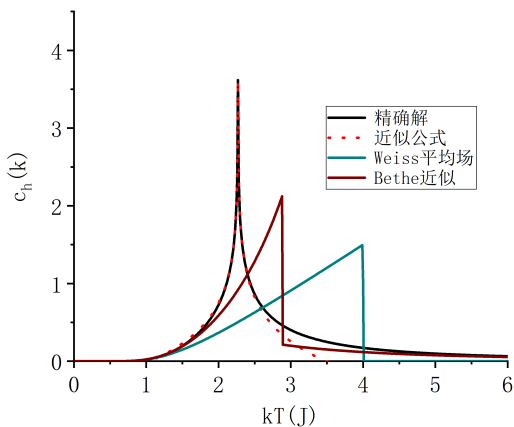


图 9.18.2: 精确解的比热与近似公式, Weiss 平均场近似和 Bethe 近似所得比热的比较.

无规行走方法

这一节介绍零场二维伊辛模型的也许是最简洁的解法. 考虑 $L \times L$ 正方格子, 用 k 和 l 标记行和列, 哈密顿为

$$H = -J \sum_{kl=1}^L (s_{kl}s_{kl+1} + s_{kl}s_{k+1l}) \tag{9.18.152}$$

配分函数是:

$$\begin{aligned} Z_C &= \sum_{\{s_{kl}=\pm 1\}} e^{-\beta H} = \sum_{\{s_{kl}=\pm 1\}} e^{+K \sum_{kl=1}^L (s_{kl}s_{kl+1} + s_{kl}s_{k+1l})} \\ &= \sum_{\{s_{kl}=\pm 1\}} \prod_{(k,l)} e^{+K s_{kl}s_{kl+1}} e^{+K s_{kl}s_{k+1l}} \end{aligned} \tag{9.18.153}$$

定义

$$K = \beta J$$

因 s 取值 ± 1 , 有下面的恒等式

$$e^{+K s_i s_j} = \cosh K + s_i s_j \sinh K = \cosh K (1 + v s_i s_j) \tag{9.18.154}$$

其中

$$v = \tanh \beta J$$

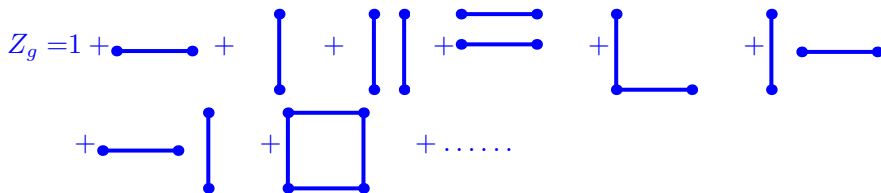
利用上述关系, 配分函数可以写为

$$\begin{aligned}
 Z_C &= \cosh^{2N} K \sum_{\{s_{kl}=\pm 1\}} \prod_{(k,l)}^L (1 + v s_{kl} s_{kl+1}) (1 + v s_{kl} s_{k+1l}) \\
 &= \cosh^{2N} K \sum_{\{s_{kl}=\pm 1\}} \prod_{(k,l)}^L (1 + v s_{kl} s_{kl+1} + v s_{kl} s_{k+1l} + v^2 s_{kl}^2 s_{kl+1} s_{k+1l}) \\
 &= \cosh^{2N} K \sum_{\{s_{kl}=\pm 1\}} \left(1 + v \sum_{kl} s_{kl} s_{kl+1} + v \sum_{kl} s_{kl} s_{k+1l} \right. \\
 &\quad + v^2 \sum_{kl} \sum_{k'l'} s_{kl} s_{kl+1} s_{k'l'} s_{k'l'+1} + v^2 \sum_{kl} \sum_{k'l'} s_{kl} s_{k+1l} s_{k'l'} s_{k'l'+1} \\
 &\quad \left. + 2v^2 \sum_{kl} \sum_{k'l'} s_{kl} s_{kl+1} s_{k'l'} s_{k'l'+1} + v^2 \dots \right) \tag{9.18.155}
 \end{aligned}$$

这是一个 v 的级数. 把 Z_C 写成

$$Z_C = \cosh^{2N} K 2^N (1 + \dots) = \cosh^{2N} K 2^N Z_g \tag{9.18.156}$$

上式中的 Z_g 可用图来表示: 每一项相邻两个格点之间连一条线, 对应于因子 v , 连线两端是两个 s , 这样, Z_g 可以表示为



注意到 s 的偶数次幂为 1, 求和为 2; s 的奇次幂的求和为 0, 即






$$\sum_{s_{kl}=\pm 1} (s_{kl})^{2n} = 2, \quad \sum_{s_{kl}=\pm 1} (s_{kl})^{2n+1} = 0$$

Z_g 的展开中的每一项对应于一个闭合图,且只有偶顶点的闭合图的贡献不为零, (所谓偶顶点图,即每个顶点有偶数条线,进出的线相等). 下式给出了前面几阶的图形表示.

$$\begin{aligned}
 Z_g = & 1 + \text{[square]} + \text{[vertical rectangle]} + \text{[horizontal rectangle]} \\
 & + \text{[L-shape]} + \text{[two squares]} + \text{[square and line]} \\
 & + \text{[vertical rectangle]} + \dots \\
 = & \sum_{r=0}^{\infty} g_r v^r
 \end{aligned}
 \tag{9.18.157}$$

这里





$g_r =$ 格点上所有 r 条线的图的数目

Z_g 是一个 v 的级数. (9.18.157)是高温展开计算的出发点,它对于三维伊辛模型也成立. 所谓高温展开,就是求出各级 g_r . g_r 由两个因素决定,一是图形数,二是嵌入数. 例如式(9.18.157)的第二项,对应于 v^4 ,只有一个图形,所以图形数为 1,把它放到格点上,有 N 种放法,故嵌入数为 N ,合起来,得到 $g_4 = N$. 式(9.18.157)第三项对应于 v^6 ,也只有一种图形,此图可以是竖起来的,也可以是横过来的,所以在格点上有 $2N$ 种放法,从而 $g_6 = 2N$. 式(9.18.157)中其余画出来的图均对应 v^8 ,有五种图形,  的嵌入数为 N ,  的嵌入数为 $4N$,  的嵌入数为 $2N$,  的嵌入数为 $2N$,  的嵌入数可以这样计算,两个小方块放到格点上的总方式数是 $\frac{N(N-1)}{2}$,而其中两个方块相连接的方式是 $\frac{8N}{2}$ 种,扣除后得到 $\frac{N(N-1)}{2} - \frac{8N}{2} = \frac{N(N-9)}{2}$. 这样

$$g_8 = N + 4N + 2N + 2N + \frac{N(N-9)}{2} = \frac{N(N+9)}{2}$$

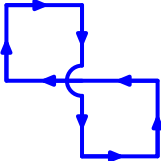
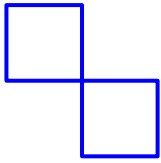
更高阶图的数目随阶数快速增加,手工计算几乎不可能. 为此,需要发展系统的方法由计算机计算. Domb 和 Green 主编的 Phase Transitions and Critical Phenomena 系列丛书的第三卷专讲高温展开,包括图形的生成和计数理论及方法等.

这里不讨论高温展开,而是在二维的特殊情况下,通过把计算 g_r 的问题转化为另一个问题,并把这个级数求出来.

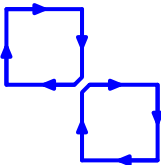
首先,分析 Z_g 展开的图的结构.除了最低阶的 4 阶和 6 阶图外,高阶图可分类为相连图和不相连图,不相连图可以分成两个或多个相连图.对于相连图,总可以以画圈的方式构成,一笔画成的闭合图定义为圈,也就是说闭合的连接图至少可以对应于一个圈.实际上,以画圈方式构成闭合图,可能重复经过一些格点,也可能重复经过一些连线,而且可能需要画多个圈.也就是说,一个闭合连接图可以对应于若干个不同的相连或不相连的圈.看两个最基本的例子,先以 8 阶图  为例,它可以有以下三种画法: , , , 即一个图并对应于三类圈.如果能够找到一个规则,使得一个闭合图对应于的圈恰能给出 1,就可以通过研究圈的计数来实现对于图的计数.

对于二维问题,这种对应是可以实现的,这只要给每个闭圈赋予一个因子 (± 1) ,按照画圈时如果在格点交叉时,赋以 (-1) ,不交叉时,赋以 $(+1)$,则这个例子中的对应问题即可解决,三个圈加起来等于 1.对于更大的图,对于每个交叉点都这样处理,则一般成立.例如,如果一个闭合图中有 2 个相交的格点,则总共有 9 种画圈的方法得到所需连接的闭合图,按照上面的规则,9 种圈中有 5 个正好,4 个负号,得到 1.这里,每个交叉顶点分为三个,一个交叉,二个不交叉,需要找一个自动方法,来实现上述规则.这个自动方法是有两个部分,1,画圈时,带上一个相位因子,即每当转过一个角度 θ 时,乘以因子 $e^{\frac{1}{2}i\theta}$,角度的正向可以规定为顺时针或逆时针方向,只要保持同样的规定,最后的结果是一样的.这里,规定逆时针为正.则每个闭合圈给予因子 $-e^{\frac{1}{2}i\theta}$,对于 m 重闭合圈,给与因子 $(-1)^m e^{\frac{1}{2}i\theta}$. 2,对于每个闭合圈,赋予一个因子 -1 , m 重闭合圈获得因子 $(-1)^m$.

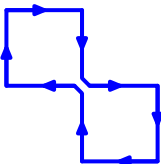
这两个规则联合, 就能够自动实现对于交叉格点的符号规定. 见下图对三种情况的计算.



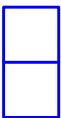
$$\theta = 3\left(\frac{\pi}{2}\right) + 3\left(-\frac{\pi}{2}\right) = 0, \quad (-1)^1 e^{\frac{1}{2}i0} = -1$$

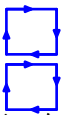



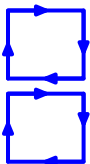
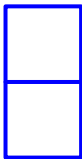
$$\theta = 8\left(\frac{\pi}{2}\right) = 4\pi, \quad (-1)^2 e^{\frac{1}{2}i4\pi} = +1$$



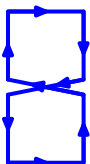
$$\theta = 6\left(-\frac{\pi}{2}\right) + 2\left(\frac{\pi}{2}\right) = -2\pi, \quad (-1)^1 e^{\frac{1}{2}i(-2\pi)} = +1$$

在画圈时, 还会画出  这样的图, 这个图在配分函数的展开中不应该出现, 这是因为它包含奇顶点, 即与奇数条线连接的顶点, 这样的顶点有奇数个 s , 贡献是 0. 这

样的图, 有两种画圈的方式得到,  , 和  , 按照我们给出的规则, 这两个方式的符号相反, 恰好抵消, 如下图所示. 在更高阶的图中, 只要出现下面图中的元素, 则依照给出的规则, 其贡献为 0.



$$\theta = 4\left(-\frac{\pi}{2}\right) + 4\left(-\frac{\pi}{2}\right) = -4\pi \quad (-1)^2 e^{\frac{1}{2}i(-4\pi)} = +1$$



$$\theta = 4\left(-\frac{\pi}{2}\right) + 4\left(\frac{\pi}{2}\right) = 0 \quad (-1)^1 e^{\frac{1}{2}i0} = -1$$

对于非相连的图, 也同样可以通过画圈的方式得到, 而在画圈时出现分支的元素, 为交叉的格点 (与四条线相连) 或导致重复线的交点 (与三条线相连), 设计的规则自动把这种分支变为 1 或 0. 这样, 对于所有的图的求和可以代以对所有圈的求和.

用 $L(n)$ 表示所有总共有 r 条线的 n 重闭圈 (由 n 个单圈构成) 的贡献. 则

$$g_r v^r = \sum_n (-1)^n L(n)$$

这里的求和包含所有满足 n 个圈, 总共 r 条线的闭圈, $n = 1, 2, \dots$. $(-1)^n$ 来自的第二条规则.

记 $D(l_1)$ 为 l_1 条线的单圈的贡献, 其中包括位相因子, 等于每个顶点的 $e^{\frac{1}{2}i\theta}$ 之积. 则 $L(n)$ 可以写成

$$L(n) = \frac{1}{n!} \sum_{l_1 \dots l_n}^* D(l_1) D(l_2) \dots D(l_n) v^{l_1 + l_2 + \dots + l_n} \quad (9.18.158)$$

其中的 $\frac{1}{n!}$ 来源于对 $l_1 \dots l_n$ 的置换不产生新的圈, 求和上的 $*$ 表示在限制 $\sum_i l_i = r$ 的条件下求和. 于是:

$$\begin{aligned} Z_C &= 2^N (\cosh K)^{2N} \sum_r g_r v^r \\ &= 2^N (\cosh K)^{2N} \sum_r \sum_n \sum_{l_1 \dots l_n}^* \frac{(-1)^n}{n!} D(l_1) \dots D(l_n) v^{l_1 + \dots + l_n} \end{aligned} \quad (9.18.159)$$

由于 Z_C 中包括了所有的总长为 $l_1 + l_2 + \dots$ 的圈的集合, 所以对 $l_1 \dots l_n$ 的求和可以无变的变到无限. (因格点上的总的连线的数目是 $2N$, 表面上看, 求和不可能取到无限, 如果总的连线数超过 $2N$, 则必有连线重复. 按照我们的规则, 如果画圈中有连线重复, 则其贡献为零, 这样, 把求和推到无限, 并不改变结果. 另一方面, 我们的计算最终要取 $N \rightarrow \infty$ 的极限, 如果在此刻即令 $N \rightarrow \infty$, 则求和推到无限就没有问题). 在求和能够到无限大的前提下, 可以重新组合上面的求和 (在数学上, 无穷级数的求和次序的重组需要满足一定条件, 在这里不追求此严格性),

$$\sum_r g_r v^r = F_1 + F_2 + \dots \quad (9.18.160)$$

这里

$$F_1 = (-1) \sum_{m=1}^{\infty} D_1(m) v^m \quad \text{所有单圈的贡献} \quad (9.18.161)$$

$$F_2 = (-1)^2 \sum_{m=1}^{\infty} D_2(m) v^m \quad \text{所有双圈的贡献} \quad (9.18.162)$$

... ..

现在, 把双圈的贡献用单圈表示出来. 设想所有单圈的集合再做一个副本, 这样就有二个单圈的集合, 然后, 从每个集合中拿一个圈, 就构成了一个双圈, 这样, 对于 F_2 中

任一项, 有 m 条线的双圈, 是在两个单圈的集合中各取一个单圈, 且满足这两个圈的总的线数为 m 的所有可能, 即

$$D_2(m)v^m = \frac{1}{2} \sum_{m_1+m_2=m} D_1(m_1)D_1(m_2)v^{m_1+m_2} \quad (9.18.163)$$

这里的因子 $\frac{1}{2}$ 是考虑到上述的取法会导致由两个不同的单圈构成的双圈重复二次^①

$$\begin{aligned} \sum_m D_2(m)v^m &= \frac{1}{2} \sum_m \sum_{m_1+m_2=m} D_1(m_1)D_1(m_2)v^{m_1+m_2} \\ &= \frac{1}{2!} \sum_{m_1} \sum_{m_2} D_1(m_1)D_1(m_2)v^{m_1+m_2} \\ &= \frac{1}{2!} \sum_{m_1} \sum_{m_2} D_1(m_1)D_1(m_2)v^{m_1+m_2} \\ &= \frac{(-1)^2}{2!} \left(\sum_{m=1}^{\infty} D_1(m)v^m \right)^2 \end{aligned}$$

同理可证

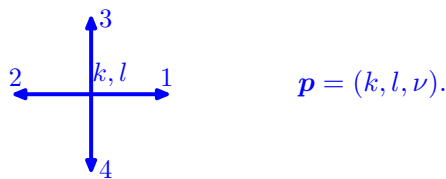
$$F_n = \frac{(-1)^n}{n!} \left(\sum_{m=1}^{\infty} D_1(m)v^m \right)^n \quad \text{所有 } n \text{ 圈的贡献} \quad (9.18.164)$$

于是, 用 $D(m)$ 表示由 m 条线构成的单圈的数目, 则

$$\begin{aligned} Z_C &= 2^N (\cosh K)^{2N} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \left(\sum_{m=1}^{\infty} D(m)v^m \right)^n \\ &= 2^N (\cosh K)^{2N} \exp \left\{ - \sum_{m=1}^{\infty} D(m)v^m \right\} \end{aligned} \quad (9.18.165)$$

这样, 就把计算配分函数的转化为计算 $D(m)$ 了. 下面, 通过设计一个无规行走的方式来计算 $D(m)$.

定义一个带方向的格点位置 \mathbf{p} , 如下图所示, \mathbf{p} 包括在格点的位置 (k, l) 和一个方向 ν , ν 可以取值 1, 2, 3, 4.



^① 如果双圈由两个相同的单圈构成, 则没有重复, 此时, 应该没有 $\frac{1}{2}$, 在所有情况下乘以 $\frac{1}{2}$ 是错误的, 但如果区别考虑, 会导致计算的繁复, 可以证明 (S. Sherman, Combinatorial Aspects of the Ising Model for Ferromagnetism. I. A Conjecture of Feynman on Paths and Graphs, J. Math. Phys. 1, 202 (1960), J. Math. Phys. 4, 1213 (1963); P. N. Burgoyne, Remarks on the Combinatorial Approach to the Ising Problem, J. Math. Phys. 4, 1320 (1963)), 这个错误不会影响最终的结果.

先考虑在晶格上从一点 \mathbf{p} 出发到另一点 \mathbf{p}' 的所有可能的 m 条线的路径数, 规定行走时不能立即回头. 用 $M_m(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$ 表示此路径数, 由于有 N 个格点, 4 个方向, $M_m(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$ 为一 $4N \times 4N$ 的矩阵, 对于小 m 的情形, 很多矩阵元为 0, 例如 $M_0(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = \delta_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}$.

$$\begin{aligned} M_1(k, l, 1 | k, l + 1, 1) &= 1 \\ M_1(k, l, 2 | k, l + 1, 1) &= 0 \\ M_1(k, l, 3 | k, l + 1, 1) &= e^{i\frac{\pi}{4}} \\ M_1(k, l, 4 | k, l + 1, 1) &= e^{-i\frac{\pi}{4}} \end{aligned}$$

对于 m 线的闭合圈, 另终点与起点重合, $\mathbf{p} = \mathbf{p}'$, 则 $D(m)$ 与 $M_m(\mathbf{p}, \mathbf{p})$ 的关系为,

$$D(m) = \frac{1}{2m} \sum_{\mathbf{p}} M_m(\mathbf{p}, \mathbf{p}) \quad (9.18.166)$$

这里, $1/m$ 的因子来源于每个格点都可以作为出发点, 2 来源于每个点有两个方向^①. 这样, 求 $D(m)$ 的问题就转化为求 $M_m(\mathbf{p}, \mathbf{p})$.

下面求 $M_m(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$, 假定从 \mathbf{p} 出发, 已走了 $m-1$ 步, 到点 \mathbf{p}_1 , 则从第 $m-1$ 步到第 m 步时,

$$M_m(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = \sum_{\mathbf{p}_1} M_1(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1) M_{m-1}(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}') \quad (9.18.167)$$

对上式依次递推:

$$M_m(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = \sum_{\mathbf{p}_1} \sum_{\mathbf{p}_2} \cdots \sum_{\mathbf{p}_{m-1}} M_1(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1) M_1(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \cdots M_1(\mathbf{p}_{m-1}, \mathbf{p}')$$

即

$$M_m(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = M_1^m(\mathbf{p}, \mathbf{p}') \quad (9.18.168)$$

由此得到

$$D(m) = \frac{1}{2m} \text{Tr}(M_1^m) = \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^{4N} \lambda_j^m \quad (9.18.169)$$

^① 这个因子并不总是正确, 但由此导致的修正似乎与前面相同单圈构成多个圈的错误因子抵消, 并最终给出正确结果.

把 $D(m)$ 代入配分函数的表示式(9.18.165), 有:

$$\begin{aligned}
 Z_C &= 2^N (\cosh K)^{2N} \exp \left\{ - \sum_m \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^{4N} \lambda_j^m v^m \right\} \\
 &= 2^N (\cosh K)^{2N} \exp \left\{ - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{4N} \sum_m \frac{1}{m} \lambda_j^m v^m \right\} \\
 &= 2^N (\cosh K)^{2N} \exp \left\{ \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{4N} \ln(1 - \lambda_j v) \right\} \quad (9.18.170) \\
 &= 2^N (\cosh K)^{2N} \exp \left\{ \ln \prod_{j=1}^{4N} (1 - \lambda_j v)^{\frac{1}{2}} \right\} \\
 &= 2^N (\cosh K)^{2N} \left[\prod_{j=1}^{4N} (1 - \lambda_j v) \right]^{1/2}
 \end{aligned}$$

这样, 已经把求配分函数的问题转化为求 $M_1(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$ 的本征值的问题. 前面已经写出了 M_1 的几个矩阵元, 这里把 $M_1(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$ 完整地写出来.

$$\begin{aligned}
 M_1(k, l, 1 | k', l', \nu') &= \delta_{kk'} \delta_{l'l'} \delta_{1,\nu'} + e^{-i\frac{\pi}{4}} \delta_{kk'+1} \delta_{l'l'} \delta_{3,\nu'} + e^{i\frac{\pi}{4}} \delta_{kk'-1} \delta_{l'l'} \delta_{4,\nu'} \\
 M_1(k, l, 2 | k', l', \nu') &= \delta_{kk'} \delta_{l'l'+1} \delta_{2,\nu'} + e^{i\frac{\pi}{4}} \delta_{kk'+1} \delta_{l'l'} \delta_{3,\nu'} + e^{-i\frac{\pi}{4}} \delta_{kk'-1} \delta_{l'l'} \delta_{4,\nu'} \\
 M_1(k, l, 3 | k', l', \nu') &= e^{i\frac{\pi}{4}} \delta_{kk'} \delta_{l'l'-1} \delta_{1,\nu'} + e^{-i\frac{\pi}{4}} \delta_{kk'} \delta_{l'l'+1} \delta_{2,\nu'} + \delta_{kk'+1} \delta_{l'l'} \delta_{3,\nu'} \\
 M_1(k, l, 4 | k', l', \nu') &= e^{-i\frac{\pi}{4}} \delta_{kk'} \delta_{l'l'-1} \delta_{1,\nu'} + e^{i\frac{\pi}{4}} \delta_{kk'} \delta_{l'l'+1} \delta_{2,\nu'} + \delta_{kk'-1} \delta_{l'l'} \delta_{4,\nu'}
 \end{aligned} \quad (9.18.171)$$

对上式作付氏变换, 即令,

$$M_1(q_1, q_2, \nu | q'_1, q'_2, \nu') = \frac{1}{L^2} \sum_{kl} \sum_{k'l'} \exp \left\{ \frac{2\pi}{L} i(q_1 k + q_2 l) \right\} M_1(k, l, \nu | k', l', \nu') \exp \left\{ - \frac{2\pi}{L} i(q'_1 k' + q'_2 l') \right\} \quad (9.18.172)$$

考虑其中一个

$$\begin{aligned}
 M_1(q_1, q_2, 1 | q'_1, q'_2, \nu') &= \frac{1}{L^2} \sum_{kl} \sum_{k'l'} \exp \left\{ \frac{2\pi}{L} i(q_1 k + q_2 l - q'_1 k' - q'_2 l') \right\} \\
 &\quad \left[\delta_{kk'} \delta_{l'l'-1} \delta_{1,\nu'} + e^{-i\frac{\pi}{4}} \delta_{kk'+1} \delta_{l'l'} \delta_{3,\nu'} + e^{i\frac{\pi}{4}} \delta_{kk'-1} \delta_{l'l'} \delta_{4,\nu'} \right] \\
 &= e^{-i\frac{2\pi q_2}{L}} \delta_{q_1 q'_1} \delta_{q_2 q'_2} \delta_{1,\nu'} + e^{-i\frac{\pi}{4}} e^{i\frac{2\pi q_1}{L}} \delta_{q_1 q'_1} \delta_{q_2 q'_2} \delta_{3,\nu'} + e^{i\frac{\pi}{4}} e^{-i\frac{2\pi q_1}{L}} \delta_{q_1 q'_1} \delta_{q_2 q'_2} \delta_{4,\nu'}
 \end{aligned}$$

其余矩阵元可类似计算, 最后得到

$$M_1(\mathbf{q}, \nu | \mathbf{q}', \nu') = M_{\nu\nu'}(\mathbf{q}) \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \quad (9.18.173)$$

其中

$$M(\mathbf{q}) = \begin{bmatrix} Q_2^* & 0 & Q_1 \varepsilon^* & Q_1^* \varepsilon \\ 0 & Q_2 & Q_1 \varepsilon & Q_1^* \varepsilon^* \\ Q_2^* \varepsilon & Q_2 \varepsilon^* & Q_1 & 0 \\ Q_2^* \varepsilon^* & Q_2 \varepsilon & 0 & Q_1^* \end{bmatrix} \quad (9.18.174)$$

式中

$$Q_1 = e^{i\frac{2\pi q_1}{L}}, \quad Q_2 = e^{i\frac{2\pi q_2}{L}}, \quad \varepsilon = e^{i\frac{\pi}{4}} \quad (9.18.175)$$

通过这个变换, M_1 已经准对角化, 对每一个给定的 $\mathbf{q} = (q_1, q_2)$ 有

$$\begin{aligned} \prod_{j=1}^4 (1 - v\lambda_j(\mathbf{q})) &= \det(1 - vM(\mathbf{q})) \\ &= (1 + v^2)^2 - 2v(1 - v^2) \left(\cos \frac{2\pi q_1}{L} + \cos \frac{2\pi q_2}{L} \right) \end{aligned}$$

于是:

$$Z_C = 2^N (\cosh K)^{2N} \prod_{q_1 q_2}^L \left\{ (1 + v^2)^2 - 2v(1 - v^2) \left(\cos \frac{2\pi q_1}{L} + \cos \frac{2\pi q_2}{L} \right) \right\}^{1/2} \quad (9.18.176)$$

而

$$\begin{aligned} \frac{F}{N} = f &= -kT \cdot \frac{1}{N} \ln Z_C \\ &= -kT \ln 2 + kT \ln(1 - v^2) \\ &\quad - \frac{kT}{2N} \sum_{q_1 q_2=1}^L \ln \left((1 + v^2)^2 - 2v(1 - v^2) \left(\cos \frac{2\pi q_1}{L} + \cos \frac{2\pi q_2}{L} \right) \right) \end{aligned} \quad (9.18.177)$$

或 $L \rightarrow \infty$ 时, 写成积分形式.

$$\begin{aligned} f &= -kT \ln 2 + kT \ln(1 - v^2) \\ &\quad - \frac{kT}{2} \frac{1}{(2\pi)^2} \iint_0^{2\pi} d\omega_1 d\omega_2 \ln [(1 + v^2)^2 - 2v(1 - v^2)(\cos \omega_1 + \cos \omega_2)] \end{aligned} \quad (9.18.178)$$

这一结果, 与前面的代数方法得到的结果相同.

9.19 习题

1. 假定有巨配分函数为

$$\Xi(z, V) = (1+z)^V (1+z^{\alpha V})$$

其中 $z = e^{\frac{\mu}{k_B T}}$, 是热波长; V 是体积, α 是一个数字参数. 分别对于有限大小的 V 和 $V \rightarrow \infty$, 试求出物态方程. (有限大小的 V 可能需要做一些数值计算)

2. 在自由边界条件下 (即链的两个端点没有限制), 试求出一维 Ising 模型的自由能, 将所得结果与周期性边界条件的结果比较. 在链长 N 很大时 (宏观尺寸), 两个边界条件的结果相同. 请计算: 1, 比热; 2, $M = \langle \frac{1}{N} \sum_i s_i \rangle$; 3, 证明在有限温度下, 当 $h \rightarrow 0$ 时, $M = 0$, 在 $T = 0$ 时, 当 $h \rightarrow 0$ 时, $M \neq 0$.
3. Onsager 求得 $h = 0$ 时 $N = L \times L$ 格点上二维 Ising 模型的自由能为

$$F = -Nk_B T \ln 2 + Nk_B T \ln (1 - \tanh^2(\beta J)) - \frac{1}{2} k_B T \sum_{p=0}^L \sum_{q=0}^L \ln \left((1 + \tanh^2(\beta J))^2 - 2 \tanh(\beta J) (1 - \tanh^2(\beta J)) \left(\cos \frac{2\pi p}{L} + \cos \frac{2\pi q}{L} \right) \right)$$

试由此出发, 证明当 $L \rightarrow \infty$ 时, 上述求和可以写成积分. 请尽可能简化这个积分, 并用特殊函数表示出来. 由所得结果证明比热在温度 $T = T_c$ 时发散, 求出 T_c . (这里的计算涉及椭圆函数, 如果对于椭圆函数的性质等很不熟悉, 可以跳过这一部分, 直接做下面的部分)

通过分析上述积分, 找出可能的奇异点并讨论其性质, 参考讲义的处理, 得到临界温度 T_c 和 T_c 附近比热的行为.

4. 如果把一维 Ising 模型推广为

$$H = -J \sum_{i=1}^N S_i S_{i+1}$$

其中 S_i 可以取三个值 $1, 0, -1$, $J > 0$. 试求出配分函数并由此得到内能的低温极限.

5. Landau 假定在临界点附近自由能可以写成

$$G = \frac{1}{2} a t \eta^2 + \frac{1}{4} c \eta^4 - h \eta$$

式中 η 称为序参数. $t = \frac{T-T_c}{T_c}$ 为相对温度, T_c 是临界温度. 序参量的值由自由能的极小确定. 试证明

- (1). 当 $h = 0$, $T \rightarrow T_c$ 即 $t \rightarrow 0$ 时, $\eta \sim \sqrt{-t}$, $\chi = \frac{\partial \eta}{\partial h} \sim \frac{1}{t}$.

(2). 当 $h = 0$, $T > T_c$ 且 $T \rightarrow T_c$ 时, 与序参量相关的热容量为 0; 而 $T < T_c$ 且 $T \rightarrow T_c$ 时, 与序参量相关的热容量为 $\frac{a^2}{2cT_c}$.

(3). 当 $t = 0$ 时, 对于小的 h , $\eta = \left(\frac{h}{c}\right)^{1/3}$.

6. (选作) 试讨论 Van der Waals 方程的临界点附近的行为, 特别是液汽两相密度差和压缩率随温度变化的关系和临界指数.

7. 高温级数分析

对于简单立方格子伊辛铁磁模型, 分析零外场磁感应强度高温级数, 求出 T_c 和 γ 的估计值, 级数的系数见讲义.

8. 利用标度假定, 证明自由能的奇异部分的标度形式为

$$g(t, h) = \xi^{-d} \hat{f}(h\xi^{d-\beta/\nu})$$

密度关联函数的标度形式为

$$C(p) = \xi^{2-\eta} g(p\xi)$$

9. Ising 链的重整化

a: 从 $K = 1$ 出发, 应用公式 (7.13) -(7.15) 进行迭代, 求得 4 阶的 K_j 和 $g(K_j, 0)$, 应用所得的结果, 求无量纲的每个自旋的自由能 f 的近似值. 你得到的结果应该与精确值 $f = 1.127 \dots$ 很接近.

b: 证明零场下的递推关系 (7.13) 可以写成

$$\tanh K' = \tanh^2 K$$

它意味着关联长度的递推关系是

$$\xi'(K', 0) = \frac{1}{2}\xi(K, 0)$$

10. 一阶累积量近似

应用图 7.16 中的自旋分块方法, 在一阶累积量近似之下, 求出: a, 正方形; b, 三角形; 和 c, 蜂窝形格子上的二维 Ising 模型的临界指数. 同样可以得到这些系统的临界温度, 从精确解得到的临界温度分别是 $K_{c,sq} \approx 0.441$, $K_{c,triang} \approx 0.275$, $K_{c,hom} \approx 0.658$.

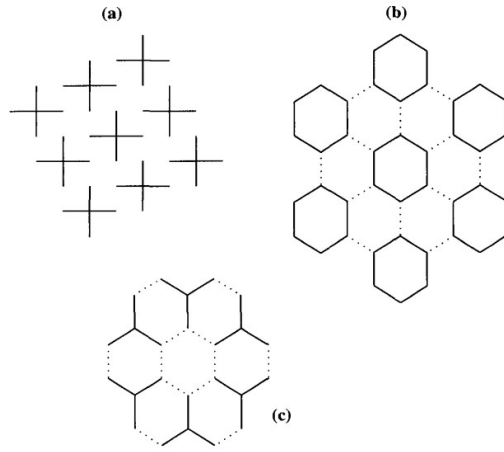


图 9.19.3: 习题 7.2 中的分块方式

11. 二阶累积量近似

应用 (7.68) 式下面的截断方法, 在二阶累积量近似下, 得到三角形格子上的 Ising 模型的递推关系 (7.69).

12. 证明, 如果只作标度变换, $s_p = \lambda_b s_{bp}$, $p \rightarrow bp$, 当 $\lambda_b = b^{1+\frac{d}{2}}$, $d > 3$ 时, u_{2n} , $n > 3$ 是无关参数, 这里 u_{2n} 是哈密顿中下述项的系数.

$$\int s_1 s_2 \cdots s_{2n} \delta(1 + 2 + \cdots + 2n)$$

13. 各向异性的 Heisenberg 模型的 ϵ 展开

将 7.7 节中的方法应用到具有如下 Landau-Ginzburg-Wilson 哈密顿量的各向异性 n -矢量模型

$$\begin{aligned}
 H = & -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\alpha=1}^{n-1} (r_s + q^2) S_{\mathbf{q}}^{\alpha} S_{-\mathbf{q}}^{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} (r_n + q^2) S_{\mathbf{q}}^n S_{-\mathbf{q}}^n \\
 & + \frac{V_1}{N} \sum_{\{\mathbf{q}_j\}} \sum_{\alpha, \beta < n-1} S_{\mathbf{q}_1}^{\alpha} S_{\mathbf{q}_2}^{\alpha} S_{\mathbf{q}_3}^{\beta} S_{-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3}^{\beta} \\
 & + \frac{2V_2}{N} \sum_{\{\mathbf{q}_j\}} \sum_{\alpha < n} S_{\mathbf{q}_1}^{\alpha} S_{\mathbf{q}_2}^{\alpha} S_{\mathbf{q}_3}^n S_{-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3}^n \\
 & + \frac{V_3}{N} \sum_{\{\mathbf{q}_j\}} S_{\mathbf{q}_1}^n S_{\mathbf{q}_2}^n S_{\mathbf{q}_3}^n S_{-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3}^n.
 \end{aligned} \tag{7.168}$$

显然, $r_s = r_n$, $V_1 = V_2 = V_3$ 对应于各向同性的 n -矢量模型. Ising 模型对应于 $r_s = \infty$, $V_1 = V_2 = 0$ 及 $m = (n - 1)$ -矢量模型对应于 $r_n = \infty$, $V_2 = V_3 = 0$.

(a), 证明保留到 ϵ 的一阶后的递推关系为:

$$\begin{aligned}
 r'_s &= l^2 \left[r_s - \frac{4(n+1)c\delta}{1+r_s} V_1 - \frac{4c\delta}{1+r_n} V_2 \right] \\
 r'_n &= l^2 \left[r_n - \frac{4(n-1)c\delta}{1+r_s} V_2 - \frac{12c\delta}{1+r_n} V_3 \right] \\
 V'_1 &= l^\epsilon \left[V_1 + \frac{4(n+7)c\delta}{(1+r_s)^2} V_1^2 + \frac{4c\delta}{(1+r_n)^2} V_2^2 \right] \\
 V'_2 &= l^\epsilon \left[V_2 + \frac{16c\delta}{(1+r_s)(1+r_n)} V_2^2 \right. \\
 &\quad \left. + \frac{4(n+1)c\delta}{(1+r_s)^2} V_1 V_2 + \frac{12c\delta}{(1+r_n)^2} V_2 V_3 \right] \\
 V'_3 &= l^\epsilon \left[V_3 + \frac{36c\delta}{(1+r_n)^2} V_3^2 + \frac{4(n-1)c\delta}{(1+r_s)^2} V_2^2 \right]
 \end{aligned} \tag{7.169}$$

其中 $l = 1 + \delta$, 在对关联函数的外壳层积分时应用了近似 (7.163) 和 (7.166).

b), 证明对 Heisenberg, XY 和 Ising 模型, 可以重新得到线性化的递推关系 (7.147) 和 (7.151).

(c), 考虑各向同性的 n -矢量不动点处的一般线性化递推关系. 特别是在保留到 ϵ 的一阶时, 证明对于 $j = 3, 4, 5$, 矩阵 \mathbf{M} [类似于 (7.151)] 具有 $M_{j1} = M_{j2} = 0$. 因此有两个如下形式的右本征矢

$$\begin{bmatrix} a \\ b \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

证明对应的指数为

$$y_1 = 2 - \frac{n+2}{n+8}\epsilon, \quad y_2 = 2 - \frac{2}{n+8}\epsilon$$

对很小的各向异性,

$$a = \frac{r_n - r_s}{r_s}$$

我们可以将临界点处的零场自由能的奇异部分表达成如下的标度形式

$$g_s(t, a, 0) = l^{-d} g_s(tl^{y_1}, al^{y_2}, 0) = |t|^{d/y_1} \psi(a/|t|^\phi)$$

其中

$$\phi = \frac{y_2}{y_1} = 1 + \frac{n}{2(n+8)}\epsilon$$

被称为“渡越”指数. 注意此时稳定的不动点是 Ising 不动点, 而不是各向同性不动点.

(d), 研究 $a = 10^{-3}$ 的各向异性的 Heisenberg 模型. 给出能够测量出渐近的 Ising 临界指数的稳定范围.

(e), 在 Ising 和 XY 不动点, 重做 (c) 部分 (就是, $n = 3$) 的分析, 证明指数 y_2 是负的 (即, 两个不动点都是稳定的).

第十章 互作用量子系统

当系统的温度足够低, 密度足够高, 以致粒子的平均热波长 λ 与粒子之间的平均距离可比拟时, 量子效应在决定系统的宏观热力学性质上起主导作用, 把这种“流体”称之为量子流体, 在自然界中, 只有 ^4He 和 ^3He 以液体状态一直保持到近于绝对零度. 但通常讲的量子流体, 有的含义, 凡是量子效应起主导作用的相互作用多粒子流体系统, 通称为量子流体, 量子流体展现了丰富多彩的物理现象, 例如 He 的超流性和金属的超导电性等, 量子流体是统计物理和凝聚态物理的一个重要研究领域.

10.1 量子非理想气体的第二维里系数

继 Mayer 的理论之后, Uhlenbeck 等人对量子非理想气体作了分析和类似处理, 经过约 20 年努力, 最后由李-杨解决了这个问题, 本节只讲第二维里系数, 其它请看有关书和文献.

巨配分函数:

$$\begin{aligned} Z_G &= \sum_{n=0}^{\infty} \text{Tr} W_N(\beta) \frac{y^n}{n!} \\ y &= \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3} = \frac{z}{\lambda^3} \\ W_N(\beta) &= \lambda^{3N} N! e^{-\beta H_N} \end{aligned} \tag{10.1.1}$$

考虑:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{\langle ij \rangle} u_{ij}, \quad \text{这里 } u_{ij} = u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \tag{10.1.2}$$

把巨配分函数写为:

$$Z_G = \exp \left\{ \sum_{l=1}^{\infty} \text{Tr} U_l(\beta) \frac{y^l}{l!} \right\} \tag{10.1.3}$$

$U_l(\beta)$ 是依赖于 l 粒子的相空间坐标的算符.

$$\begin{aligned} Z_G &= \exp \left\{ \sum_{l=1}^{\infty} \text{Tr} U_l(\beta) \frac{y^l}{l!} \right\} \\ &= 1 + \sum_l \text{Tr} U_l(\beta) \frac{y^l}{l!} + \frac{1}{2} \left(\sum_l \text{Tr} U_l(\beta) \frac{y^l}{l!} \right)^2 + \frac{1}{3!} \left(\sum_l \text{Tr} U_l(\beta) \frac{y^l}{l!} \right)^3 \cdots \\ &= 1 + \text{Tr} U_1(\beta) y + \frac{1}{2} \left[\text{Tr} U_2(\beta) + (\text{Tr} U_1(\beta))^2 \right] y^2 + \cdots \end{aligned}$$

与(10.1.1) 比较得:

$$\begin{aligned} \text{Tr} U_1(\beta) &= \text{Tr} W_1(\beta) \\ \text{Tr} U_2(\beta) &= \text{Tr} W_2(\beta) - (\text{Tr} U_1(\beta))^2 \\ &\dots \end{aligned} \quad (10.1.4)$$

$$\frac{PV}{kT} = \ln(H) = \sum_l \text{Tr} U_l(\beta) \frac{y^l}{l!} = \sum_l V b_l y^l \quad (10.1.5)$$

$$b_l = \frac{1}{l!V} \text{Tr} U_l(\beta) \quad (10.1.6)$$

$$\langle n \rangle = -\frac{1}{V} \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \sum_l l b_l y^l \quad (10.1.7)$$

同经典情形一样, 可得:

$$\begin{aligned} B_1 &= b_1 \\ B_2 &= -\frac{b_2}{\lambda^3} \\ \frac{P}{kT} &= \langle n \rangle \{ a_1 + a_2 \langle n \rangle \lambda^3 + \cdots \} \end{aligned} \quad (10.1.8)$$

下面计算维里系数

$$\begin{aligned} B_1 &= b_1 = \frac{1}{V} \text{Tr} U_1(\beta) \\ U_1(\beta) &= W_1(\beta) = \lambda^3 e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \\ \text{Tr} U_1(\beta) &= \lambda^3 \int d^3 q \langle q | e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} | q \rangle = \lambda^3 \int d^3 q \sum_k \psi_k(q) \psi e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \psi_k^*(q) \end{aligned}$$

取

$$\psi_k = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

则

$$\begin{aligned}\mathrm{Tr} U_1(\beta) &= \frac{\lambda^3}{V} \int d^3r \sum_k e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} \\ &= \lambda^3 \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} \\ &= V\end{aligned}$$

即

$$B_1 = b_1 = 1 \quad (10.1.9)$$

现在求 B_2

$$\begin{aligned}B_2 &= -\frac{b_2}{\lambda^3} = -\frac{1}{2V\lambda^3} \mathrm{Tr} U_2(\beta) \\ &= -\frac{1}{2V\lambda^3} \left(\mathrm{Tr} W_2(\beta) - (\mathrm{Tr} U_1(\beta))^2 \right)\end{aligned}$$

无相互作用（理想量子气体）情形下

$$\begin{aligned}\mathrm{Tr} W_2(\beta) &= 2\lambda^6 \frac{1}{2} \int d^3q_1 d^3q_2 {}^{A,S} \langle q_1 q_2 | e^{-\beta H_2} | q_1 q_2 \rangle^{A,S} \\ &= \lambda^6 \int d^3q_1 d^3q_2 {}^{A,S} \langle q_1 q_2 | e^{-\beta(T_1+T_2)} | q_1 q_2 \rangle^{A,S}\end{aligned}$$

这里上标 A, S 分别表示反对称和对称. 二粒子状态为可以统一写为

$$|q_1, q_2\rangle^{A,S} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|q_1\rangle_1 |q_2\rangle_2 + \varepsilon |q_2\rangle_1 |q_1\rangle_2)$$

$$\varepsilon = \begin{cases} 1 & \text{Bose} \\ -1 & \text{Fermi} \end{cases}$$

注意到

$$[T_1, T_2] = 0$$

则

$$\begin{aligned}
& \lambda^6 \int dq_1 dq_2 \langle q_1, q_2 | e^{-\beta(T_1+T_2)} | q_1, q_2 \rangle^{A,S} \\
&= \frac{1}{2} \lambda^6 \int dq_1 dq_2 \langle q_2 | \langle q_1 | + \varepsilon \langle q_1 | \langle q_2 | e^{-\beta(T_1+T_2)} (|q_1\rangle |q_2\rangle + \varepsilon |q_2\rangle |q_1\rangle) \\
&= \frac{1}{2} \lambda^6 \int dq_1 dq_2 [\langle q_2 | \langle q_1 | e^{-\beta(T_1+T_2)} |q_1\rangle |q_2\rangle + \langle q_1 | \langle q_2 | e^{-\beta(T_1+T_2)} |q_2\rangle |q_1\rangle \\
&\quad + \varepsilon \langle q_2 | \langle q_1 | e^{-\beta(T_1+T_2)} |q_2\rangle |q_1\rangle + \varepsilon \langle q_1 | \langle q_2 | e^{-\beta(T_1+T_2)} |q_1\rangle |q_2\rangle] \\
&= \lambda^6 \int dq_1 dq_2 [\langle q_1 | e^{-\beta T_1} |q_1\rangle \langle q_2 | e^{-\beta T_2} |q_2\rangle + \varepsilon \langle q_2 | e^{-\beta T_1} |q_1\rangle \langle q_1 | e^{-\beta T_2} |q_2\rangle]
\end{aligned}$$

即

$$\begin{aligned}
\text{Tr } W_2(\beta) &= \lambda^6 \int d^3 q_1 d^3 q_2 \langle q_1 | e^{-\beta T_1} |q_1\rangle \langle q_2 | e^{-\beta T_2} |q_2\rangle \\
&\quad + \lambda^6 \varepsilon \int d^3 q_1 d^3 q_2 \langle q_1 | e^{-\beta T_2} |q_2\rangle \langle q_2 | e^{-\beta T_1} |q_1\rangle \\
&= \lambda^6 \left[\int d^3 q_1 \langle q_1 | e^{-\beta T} |q_1\rangle \right]^2 + \lambda^6 \varepsilon \int d^3 q_1 d^3 q_2 \langle q_1 | e^{-\beta T_2} |q_2\rangle \langle q_2 | e^{-\beta T_1} |q_1\rangle
\end{aligned}$$

于是

$$\begin{aligned}
B_2 &= -\frac{\varepsilon \lambda^3}{2V} \int d^3 q_1 d^3 q_2 \langle q_1 | e^{-\beta T_2} |q_2\rangle \langle q_2 | e^{-\beta T_1} |q_1\rangle \\
&\quad \langle q_1 | e^{-\beta T_2} |q_2\rangle = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{V} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{q}_1} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{q}_2} e^{-\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}} \\
&= \frac{1}{\lambda^3} e^{-\frac{m}{2\hbar^2\beta} (q_1 - q_2)^2} \\
B_2 &= -\frac{\varepsilon}{2V\lambda^3} \int d^3 q_1 d^3 q_2 e^{-\frac{m}{\hbar^2\beta} (q_1 - q_2)^2} \\
&= -\frac{4\pi\varepsilon}{2\lambda^3} \int r^2 dr e^{-\frac{m}{\hbar^2\beta} r^2} = \frac{4\pi\varepsilon}{2\lambda^3} \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{\hbar^2\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} = \varepsilon/2^{5/2}
\end{aligned}$$

于是

$$B_2 = \begin{cases} \frac{1}{2^{5/2}} & \text{Fermi} \\ -\frac{1}{2^{5/2}} & \text{Bose} \end{cases}$$

现在考虑互作用量子系

$$B_2 = -\frac{1}{2V\lambda^3} [\text{Tr } W_2(\beta) - (\text{Tr } U_1(\beta))^2] \quad (10.1.10)$$

减去理想气体部分, 得到

$$B_2 - B_2^0 = -\frac{1}{2V\lambda^3} [\text{Tr } W_2(\beta) - \text{Tr } W_2^0(\beta)] \quad (10.1.11)$$

注意到

$$\begin{aligned} H_0 &= T_1 + T_2 \\ H &= T_1 + T_2 + u(r_{12}) \end{aligned} \quad (10.1.12)$$

则

$$B_2 - B_2^0 = -\frac{\lambda^3}{V} \text{Tr}(e^{-\beta H} - e^{-\beta H_0}) \quad (10.1.13)$$

为了计算(10.1.13), 考虑二体量子力学问题:

$$\begin{aligned} H_0 \psi_\alpha(q_1, q_2) &= E_\alpha \psi_\alpha(q_1, q_2) \\ H &= -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + u(r) \end{aligned}$$

其中

$$r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$$

取质心坐标及相对坐标

$$\mathbf{R} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2), \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$$

$$\psi_\alpha(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{P} \cdot \mathbf{R})/\hbar} \psi_n(\mathbf{r})$$

$$E_\alpha = \frac{P^2}{4m} + \varepsilon_n$$

ε_n, ψ_n 满足

$$\left(\frac{\hbar^2}{m} \mathbf{p}_r^2 + u(r) \right) \psi_n(\mathbf{r}) = \varepsilon_n \psi_n(\mathbf{r})$$

当相互作用为 0 时, 对应的本征值为 E_α^0 和 ε_n^0 . 这样就有

$$\begin{aligned} B_2 - B_2^0 &= \frac{-\lambda^3}{V} \sum_\alpha \left(e^{-\beta E_\alpha} - e^{-\beta E_\alpha^0} \right) \\ &= -\frac{\lambda^3}{V} \sum_P e^{-\frac{\beta P^2}{4m}} \sum_n \left(e^{-\beta \varepsilon_n} - e^{-\beta \varepsilon_n^0} \right) \\ &= -\frac{\lambda^3}{(2\pi)^3} \int d^3 p e^{-\frac{\beta p^2}{4m}} \sum_n \left(e^{-\beta \varepsilon_n} - e^{-\beta \varepsilon_n^0} \right) \\ &= -2\sqrt{2} \sum_n \left(e^{-\beta \varepsilon_n} - e^{-\beta \varepsilon_n^0} \right) \end{aligned}$$

对无作用系统, $\varepsilon_n^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{m}$ 为连续, 但对于互作用系统, 可能还存在有分立谱束缚态. 连续部分可用下式定义互作用系统的波矢量 \mathbf{k} .

$$\varepsilon_n^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{m}$$

以 $g(\mathbf{k})d\mathbf{k}$ 表示相互作用系统波矢在 $\mathbf{k} \rightarrow d\mathbf{k}$ 之间的状态数, $g^0(\mathbf{k})d\mathbf{k}$ 表示无作用系统在 $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + d\mathbf{k}$ 之间的状态数, 则

$$B_2 - B_2^0 = 2\sqrt{2} \int (g(\mathbf{k}) - g^0(\mathbf{k}))d\mathbf{k} e^{-\frac{\beta\hbar k^2}{m}} + 2\sqrt{2} \sum_b e^{-\beta\varepsilon_b}$$

ε_b 为分立能级, 以 $\eta_l(k)$ 表示由两体位势 $u(r)$ 引起的, 波矢为 k 的 l 分波的散射相移, 则

$$g(k) - g^0(k) = \frac{1}{\pi} \sum_l' (2l+1) \frac{\partial \eta_l(k)}{\partial k}$$

\sum_l' 表示

$$l = \begin{cases} 0, 2, 4, 6 \cdots \text{Bose} \\ 1, 3, 5, 7 \cdots \text{Fermi} \end{cases}$$

于是:

$$B_2 - B_2^0 = -2\sqrt{2} \sum_\beta e^{-\beta\varepsilon_b} - \frac{2\sqrt{2}\lambda^2}{\pi^2} \sum_l' (2l+1) \int_0^\infty e^{-\beta\hbar^2 k^2/m} \eta_l(k) k dk$$

证明:

$$g(k) - g^0(k) = \frac{1}{\pi} \sum_l' (2l+1) \frac{\partial \eta_l(k)}{\partial k}$$

证:

$$\psi_n(\mathbf{r}) = \psi_{klm}(r, \theta, \varphi) = A_{klm} \frac{u_{klm}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

对 Fermi

$$\psi(\mathbf{r}) = -\psi(-\mathbf{r}), \quad l = 1, 3, 5, 7 \cdots$$

Bose

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi(-\mathbf{r}) = 0, 2, 4, 6 \dots$$

边界条件, $u_{klm}(R) = 0$, R 很大 $\rightarrow \infty$ (球边界) .

$$u_{kl}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \eta_l(k)\right)$$

由边界条件:

$$kR - \frac{l\pi}{2} + \eta_l(k) = n\pi, \quad n = 0, 1, 2 \dots$$

注意每一个 k, l , 有 $2l + 1$ 重简并. 求对给定 $l, k \rightarrow k + dk$ 之间状态数, 由:

$$R + \frac{\partial \eta_l(k)}{\partial k} = \frac{dn}{dk} \pi$$

$$dn = \left(\frac{R}{\pi} + \frac{\partial \eta_l(k)}{\pi \partial k} \right) dk$$

$$g_l(k) dk = (2l + 1) dn = (2l + 1) \left(\frac{R}{\pi} + \frac{\partial \eta_l(k)}{\pi \partial k} \right) dk$$

$$g_l^0(k) dk = (2l + 1) \frac{R}{\pi} dk$$

$$g(k) = \sum_l' g_l(k)$$

故

$$g(k) - g^0(k) = \frac{1}{\pi} \sum_l' (2l + 1) \frac{\partial \eta_l(k)}{\partial k}$$

习题, 试求刚球势量子系的第二维里系数至 $\frac{r_0}{\lambda}$ 的最低级. (Bose, Fermi).

10.2 约化密度矩阵

对于统计系统, 常常只需要求单体和二体力学量 (或算符) 的平均值, 因此, 引入单体和二体约化密度矩阵是十分有用的.

首先考虑量子情形, 为简化起见, 不考虑自旋, 如需考虑自旋, 可以同样处理. 以下引入二次量子化的表示. 对于单体算符, 如系统的动能 T 就是单体算符.

$$T = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}$$

单体算符

$$O_{(1)} = \sum_i O_1(q_i, p_i) \quad (10.2.14)$$

在二次量子化表象下为:

$$O_{(1)} = \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}'_1} \langle \mathbf{k}_1 | O_{(1)} | \mathbf{k}'_1 \rangle a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}'_1} \quad (10.2.15)$$

对于二体算符,

$$O_2 = \sum_{\langle ij \rangle} O_{ij}(q_i p_i, q_j p_j) \quad (10.2.16)$$

如相互作用

$$\phi = \sum_{ij} u_{ij}$$

就是二体算符. 二体算符的二次量子化表示为

$$O_{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}'_1, \mathbf{k}_2 \mathbf{k}'_2} \langle \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 | O_{12} | \mathbf{k}'_1 \mathbf{k}'_2 \rangle a_{\mathbf{k}_1}^+ a_{\mathbf{k}_2}^+ a_{\mathbf{k}'_2} a_{\mathbf{k}'_1} \quad (10.2.17)$$

其平均值为: 粒子数表象下,

$$\begin{aligned} \langle O_{(1)} \rangle &= \text{Tr} O_{(1)} \rho \\ &= \sum_{\{n_\alpha\}} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}'_1} \langle \mathbf{k}_1 | O_{(1)} | \mathbf{k}'_1 \rangle \langle \{n_\alpha\} | a_{\mathbf{k}_1}^+ a_{\mathbf{k}'_1} \rho^{nb} | \{n_\alpha\} \rangle \\ &\equiv \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}'_1} \langle \mathbf{k}_1 | O_{(1)} | \mathbf{k}'_1 \rangle \langle \mathbf{k}'_1 | \rho_{(1)} | \mathbf{k}_1 \rangle \end{aligned}$$

$$\langle \mathbf{k}'_1 | \rho_{(1)} | \mathbf{k}_1 \rangle = \sum_{\{n_\alpha\}} \langle \{n_\alpha\} | a_{\mathbf{k}_1}^+ a_{\mathbf{k}'_1} \rho^{nb} | \{n_\alpha\} \rangle$$

为单体约化密度矩阵,

如果用位置坐标表示上述式子,
注意到:

$$\begin{aligned}
 O_{(1)} &= \int d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' \langle \mathbf{r} | O_1 | \mathbf{r}' \rangle \psi^+(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}') \\
 \psi(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\
 \langle O_{(1)} \rangle &= \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}'_1 \langle \mathbf{r}_1 | O_1 | \mathbf{r}'_1 \rangle \text{Tr}(\psi^+(\mathbf{r}_1) \psi(\mathbf{r}'_1) \rho^{nb}) \\
 &= \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}'_1 \langle \mathbf{r}_1 | O_1 | \mathbf{r}'_1 \rangle \langle \mathbf{r}'_1 | \rho_{(1)} | \mathbf{r}_1 \rangle \\
 \langle \mathbf{r}'_1 | \rho_{(1)} | \mathbf{r}_1 \rangle &= \text{Tr}(\psi^+(\mathbf{r}_1) \psi(\mathbf{r}'_1) \rho^{nb}) = \sum_{\{n_\alpha\}} \langle \{n_\alpha\} | \psi^+(\mathbf{r}_1) \psi(\mathbf{r}'_1) \rho^{nb} | \{n_\alpha\} \rangle
 \end{aligned}$$

单粒子的约化密度矩阵亦可用对称化的波函数表示:

$$\begin{aligned}
 O_{(1)} &= \left(\frac{1}{N!} \right)^2 \sum_{\substack{\mathbf{k}_1 \cdots \mathbf{k}_N \\ \mathbf{k}'_1 \cdots \mathbf{k}'_N}} S^{,A} \langle \mathbf{k}_1 \cdots \mathbf{k}_N | O_{(1)} | \mathbf{k}'_1 \cdots \mathbf{k}'_N \rangle^{S,A} \langle \mathbf{k}'_1 \cdots \mathbf{k}'_N | \rho | \mathbf{k}_1 \cdots \mathbf{k}_N \rangle^{S,A} \\
 &= \frac{1}{(N-1)!} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_1 \cdots \mathbf{k}_N} \langle \mathbf{k}_1 | O_{(1)} | \mathbf{k}'_1 \rangle^{S,A} \langle \mathbf{k}'_1 \mathbf{k}_2 \cdots \mathbf{k}_N | \rho | \mathbf{k}_1 \cdots \mathbf{k}_N \rangle^{S,A}
 \end{aligned}$$

类似地, 用下述方式定义二体粒子约化密度矩阵,

$$\begin{aligned}
 \langle O_{(2)} \rangle &= \text{Tr} O_{(2)} \rho \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \sum_{\mathbf{k}'_1 \mathbf{k}'_2} \langle \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 | O_2 | \mathbf{k}'_1 \mathbf{k}'_2 \rangle \langle \mathbf{k}'_1 \mathbf{k}'_2 | \rho | \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \rangle \\
 &= \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \int d^3\mathbf{r}'_1 d^3\mathbf{r}'_2 \langle \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 | O_2 | \mathbf{r}'_1 \mathbf{r}'_2 \rangle \langle \mathbf{r}'_1 \mathbf{r}'_2 | \rho_2 | \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \rangle
 \end{aligned}$$

$$\langle \mathbf{k}'_1 \mathbf{k}'_2 | \rho_{(2)} | \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \rangle = \sum_{\{n_\alpha\}} \langle \{n_\alpha\} | a_{\mathbf{k}_1}^+ a_{\mathbf{k}_2}^+ a_{\mathbf{k}_2} a_{\mathbf{k}_1} \rho^{nb} | \{n_\alpha\} \rangle$$

ρ_1 和 ρ_2 的性质

ρ_1 对角元给出粒子的平均占据数

$$\begin{aligned}
 \langle \mathbf{k}_1 | \rho_{(1)} | \mathbf{k}_1 \rangle &= \text{Tr}(a_{\mathbf{k}_1}^+ a_{\mathbf{k}_1} \rho^{nb}) = \langle n(\mathbf{k}_1) \rangle \\
 \langle \mathbf{r}_1 | \rho_{(1)} | \mathbf{r}_1 \rangle &= \text{Tr}(\psi^+(\mathbf{r}_1) \psi(\mathbf{r}_1) \rho^{nb}) = \langle n(\mathbf{r}_1) \rangle
 \end{aligned}$$

自旋也可包含进去

又:

$$\sum_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k}_1 | \rho_{(1)} | \mathbf{k}_1 \rangle = \int d^3 \mathbf{r}_1 \langle \mathbf{r}_1 | \rho_{(1)} | \mathbf{r}_1 \rangle = N$$

同理:

$$\sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \langle \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 | \rho_{(2)} | \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \rangle = \int d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \langle \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 | \rho_{(2)} | \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 \rangle = N(N-1)$$

由此可知:

$\rho_{(1)}$ 的本征值 $\lambda_j \leq N$

$\rho_{(2)}$ 的本征值 $\lambda_j \leq N(N-1)$

用 $\rho_{(1)}$ 的正交完备本征矢来表示 $\rho_{(1)}$.

$$\rho_{(1)} = \sum_j \lambda_j \left| \pi_j^{(1)} \right\rangle \left\langle \pi_j^{(1)} \right| \quad (10.2.18)$$

而矩阵元 $\left\langle \pi_j^{(1)} \right| \rho_{(1)} \left| \pi_j^{(1)} \right\rangle = \lambda_j$ 为 $\left| \pi_j^{(1)} \right\rangle$ 状态的粒子占据数.
在坐标表象下,

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r} \langle \mathbf{r} | \rho_{(1)} | \mathbf{r} \rangle &= \sum_j \int d\mathbf{r} \lambda_j \langle \mathbf{r} | \pi_j^{(1)} \rangle \langle \pi_j^{(1)} | \mathbf{r} \rangle \\ &= \sum_j \lambda_j \int d\mathbf{r} \left| \pi_j^{(1)}(\mathbf{r}) \right|^2 = \sum_j \lambda_j = N \end{aligned}$$

在此规一化下,

$$\pi_j^{(1)}(\mathbf{r}) \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

考虑非对角元:

$$\langle \mathbf{r}_1 | \rho_{(1)} | \mathbf{r}_2 \rangle = \sum_j \lambda_j \langle \mathbf{r}_1 | \pi_j^{(1)} \rangle \langle \pi_j^{(1)} | \mathbf{r}_2 \rangle = \sum_j \lambda_j \pi_j^{(1)}(\mathbf{r}_1) \pi_j^{(1)*}(\mathbf{r}_2) \quad (10.2.19)$$

现在对上式取热力学极限, 然后考虑当 $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \rightarrow \infty$ 时的情形, 看有什么样的事情发生.

如果所有的本征值 λ_j 在热力学极限下保持有限, 则必有:

$$\lim_{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \rightarrow \infty} \langle \mathbf{r}_1 | \rho_{(1)} | \mathbf{r}_2 \rangle = 0$$

这是因为 $\langle \mathbf{r}_1 | \rho_{(1)} | \mathbf{r}_2 \rangle \sim \frac{1}{V}$

但是如果有某一本征值 λ_0 正比于粒子数, 即 $\lambda_0 = N\alpha$, α 是一个有限值, 则 $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \rightarrow \infty$ 时,

$$\lim_{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \rightarrow \infty} \langle \mathbf{r}_1 | \rho_{(1)} | \mathbf{r}_2 \rangle = \frac{N\alpha}{V} f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (10.2.20)$$

$f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 是 $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 的函数,

具有上述性质的系统称为在单粒子约化密度矩阵中显示 Off-diagonal long Range Order (ODLRO) 非对角长程序。

Fermi 系统的单粒子约化密度矩阵不可能有 ODLRO, 这是因为有 Pauli 不相容原理, 使 $\lambda_j \leq 1$.

Bose 系统则可显示单粒子约化密度矩阵下的 ODLRO, 如 He⁴ 的超流, Bose 凝聚。

Fermi 系统可在二体约化密度矩阵下显示 ODLRO, 如超导, He³ 超流。

10.3 互作用量子系低激发态的一般特征, 元激发图象

由独立粒子组成的系统, 体系的能量是各个个别粒子的能量之和, 只要知道了单粒子能谱, 便可计算出配分函数, 从而完全确立热力学性质。

对于粒子间有相互作用的体系, 体系的能量不再是单个粒子的能量之和, 相互作用较强时, 粒子间彼此牵连, 甚至个别粒子的状态和能量已经失去了意义, 不过, 原则上说, 系统的平衡性质, 仍可通过计算巨配分函数来确定。即

$$Z_G(\mu, T, V) = \sum_n \sum_n e^{-(E_n(N) - \mu N) / K_n T}$$

式中 $E_n(N)$ 是 N 个粒子系统的第 n 个本征能量。

对于互作用系, $E_n N$ 实际上是求不出来的, 因此, 为了解决实际问题, 必须发展各种近似方法。

在第二节中, 介绍了适用于低密度高温下的集团展开方法, 这一节着眼于低温情形。

从配分函数可见, 当 T 很小时, 只有系统的低激发态起作用, 也就是相互作用系的低温性质由低激发态能谱决定, 而理论和实验都表明, 低激发态可以看成是一些近独立的“准粒子”或“元激发”的集合, 在元激发的图象下, 可以照搬处理独立粒子的方法.

下面, 以声子为例来说明元激发的概念.

声子: 晶格原子的强作用 \Rightarrow 形成格点, 低温下, 原子在平衡点振动

简谱近似 \Rightarrow 简正坐标 \Rightarrow 平面波

简单晶格, 三支格波.

$$E(n_{SK}) = (n_{sk} + \frac{1}{2})\hbar\omega_s(\mathbf{k})$$

$$E_{\{n_{sk}\}} = \sum_{s, \mathbf{K}} n_{sk}\hbar\omega_s(\mathbf{k}) + E_0$$

由量子力学, 引入另一种图象——声子.

每一波长 \mathbf{k} , 频率 $\omega_s(\mathbf{k})$ 的格波 \Rightarrow 一群声子, 动量 $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, $\varepsilon_s(\mathbf{k}) = \hbar\omega_s(\mathbf{k})$, n_{sk} 是声子数.

$$n_{sk} = 0, 1, 2, \dots,$$

声子是 Bose 子.

声子就是一种元激发, 是整个晶体集体振动量子化的产物, 不属于个别原子, 声子总数与原子总数无关.

T 升高, 振动加强, 非谐项不能忽略, 声子不是严格本征态, 且出现声子互作用, 散射密度等, 导致声子具有有限的寿命.

T 继续升高, 声子数增加, 互作用变强, 寿命变短, 声子图象破坏.

一般, 互作用多粒子系可低激发态物可看成是若干元激发获准粒子的集合, 元激发具有一定的动量 \mathbf{p} 和能量 $\varepsilon(\mathbf{p})$, $\varepsilon(\mathbf{p})$ 称为元激发的色散关系或元激发能谱.

元激发可以有 Fermi 和 Bose 型两种, 视它们满足的统计而定, 一般, 元激发不必于组成系统的粒子的统计相同, 但 Bose 粒子组成的系统不可能有 Fermi 型元激发.

如对声子的讨论所指出的, 元激发的概念只有当 T 足够小, 元激发的数目不太多, 元激发的寿命足够长才能适用.

用元激发的图象描述物理体系时, 需确定三个要素:

元激发能谱 $\varepsilon(\mathbf{p})$.

元激发服从的统计.

元激发的散射机制.

确定上述三个要素有两种方法, 一是微观的方法, 二是唯象的方法, 本章中主要讨论唯象的方法.

元激发的例子:

声子.

准电子, 准空穴.

激子.

极化子

自旋波量子.

He 中的声子和旋子.

等离子体中的 plasmon.

电磁波与物质相互作用的耦合场量子 Polariton 等.

10.4 ${}^4\text{He}$ 的性质

在讨论 ${}^4\text{He}$ 的超流动性之前, 先介绍一下有关实验事实和二流体模型.

自然界中有两种 He 的稳定同位素, ${}^3\text{He}$ 和 ${}^4\text{He}$, ${}^3\text{He}$ 是 Fermi 系, ($\text{spin} = \frac{1}{2}$),

${}^4\text{He}$ 是 Bose 系, ($\text{spin} = 0$). He 原子具有 $1S$ 闭壳层电子位形, 原子之间是 Van der Waals 相互作用, 很弱而 He 原子质量小, 这些因素使得 He 在常压下在 $T = 0$ 时仍为液体, 在很低温度下, 量子效应起主导作用, 因此, 液 He 是典型的量子液体, 下面只讨论 ${}^4\text{He}$.

1、 λ 相变

如图是实验测得的 ${}^4\text{He}$ 相图, 它与通常的气、液、固相图不同, 它具有两个不同的液相, He 和 He', 分别称为正常相和超流相. 如将液 He 沿饱和蒸汽压曲线降温, 在 $T_\lambda = 2.17\text{K}$ 发生 He - He' 的转变. 沸腾的 He 突然变得平静了, 出现了新的相 He', 由图可见, T_λ 随 P 而略有不同, 相变不伴随体积的变化和潜热, 但比热趋于无穷, 表明是二级相变, 比热图很像 Λ , 由此称之为 λ 相变.

$$T \rightarrow \infty \text{ 时, } c \sim T^3$$

2、He 的基本性质, 二流体模型.

在 T_λ 之下, He 有不寻常的性质.

1) 1937 年, Kapiza 发现 He 穿过毛细管而不显示粘滞性 (超流之来源), 有一临界速度 v_c , 超过 v_c , 超流动性破坏.

2) 旋转圆盘测得的粘滞性与 He 相似, 并随 $T \rightarrow 0\text{K}$ 而 $\rightarrow 0$.

He 由多孔塞流出时, 温度升高, 或其逆过程, 容器内温度升高时, 喷泉效应.

3) 热导率很大, 这是不沸腾的原因, 无法建立温度梯度.

为了解释这些现象, Tisza 建立了一个二流体理论, 朗道则基于元激发建立了更深刻的理论, 下面介绍 Tisza 的二流体理论

Tisza 的假设如下:

(1) He 由正常和超流二种成分组成, 其密度分别为 ρ_n, ρ_s , 总密度为 $\rho = \rho_n + \rho_s$, 正常部分与普通流体相同, 而超流成分无粘滞性和熵.

(2) $T = 0 K$ 时, 全部液体是超流的. $T = T_\lambda$ 时, 令为正常的. $0 < T < T_\lambda$ 时, ρ_s/ρ 是 T 的函数.

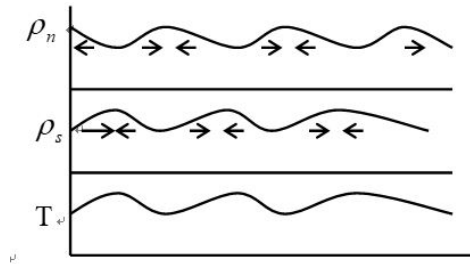
(3) 令 v_s, v_n 为超流及正常部分的速度场, v 为液体的速度场, 则液体的质量流为, $\rho v = \rho_s v_s + \rho_n v_n$, 二种成分之间无摩擦.

由上述假定, 可立即解释几个观察事实.

1. 通过细管时, 只有超流成分, 无粘滞.
2. 正常部分对圆盘有阻尼.
3. 多孔塞流过的是超流部分, 不带熵, 容器中的熵密度增大, T 上升.
4. 导热机制不是对流, $T \uparrow, \rho_n/\rho$ 增加, 周围超流成分流入, 正常部分流出, 无摩擦, 调整甚快, 同时, 二流体模型还预言了第二声. 即温度波: ρ 不变, 但 ρ_n 与 ρ_s 均变, v_n 与 v_s 径向运动, 温度亦有波动.

$$\mu_T = \sqrt{\frac{\rho_s T S^2}{\rho_n C_V}}$$

注意, 直观图象, 不能把 He 原子分成超流的和正常的.



3、量子化涡旋

Onsager 和 Feynmann 曾独立指出, He 或其超流成分中, 存在量子化涡旋, 下面给出一个简单的分析.

以 $\psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N)$ 表示 He II 的基态波函数, 若此超流体以均匀宏观速度 v_s 运动, 则波函数为:

$$\phi = \psi \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \mathbf{p}_s \cdot \mathbf{R} \right\} = \psi \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} m \mathbf{v}_s \cdot \sum_j \mathbf{r}_j \right\}$$

总动量

$$\mathbf{p}_s = N m \mathbf{v}_s$$

质心

$$\mathbf{R} = \sum_j \mathbf{r}_j / N$$

10.5 朗道超流理论

40 年代, 朗道建立了 He 的元激发模型, 以解释 $T \ll T_\lambda$ 时 He 的性质.

朗道理论的基本物理图象是把 He 看成弱激发的量子 Bose 系, 弱激发态与基态的偏离表现为在基态背景上出现了由元激发组成的气体, 后者与二流体模型中的正常成分对应, 而前者对应超流成分, $T = 0$ 时, 无元激发, 系统处于基态, 合为超流, $T > 0$ 时, 但 T 很小时, 元激发数目甚少, 可看成元激发的理想气体.

令 \mathbf{p} , $\varepsilon(\mathbf{p})$ 为元激发的动量和能量, $n(\mathbf{p})$ 为相应的数目, 则

$$\begin{aligned} E &= E_0 + \sum_{\mathbf{p}} n(\mathbf{p}) \varepsilon(\mathbf{p}) \\ &= \sum_{\mathbf{p}} n(\mathbf{p}) \mathbf{p} \end{aligned}$$

朗道假定, He 中有两种元激发, 声子和旋子 (从比热而分析得来). $T \sim 0$ 时 $C \sim T^3$, T 较大时 $C \sim e^{-\Delta/kT}$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ph}(\mathbf{p}) &= u_1 \mathbf{p} \\ \varepsilon_{rot}(\mathbf{p}) &= \Delta + \frac{(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)^2}{2m^2} \end{aligned}$$

实验

热力学性质: 由于元激发数目不定, $\mu = 0$

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln Z_G = kT \frac{V}{h^3} \int \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon(\mathbf{p})}) d\mathbf{p} \\ \langle n(\mathbf{p}) \rangle &= \frac{1}{e^{\beta\varepsilon(\mathbf{p})} - 1} \end{aligned}$$

声子部分:

$$F_{ph} = -\frac{4}{45}\pi^5 V kT \left(\frac{kT}{\hbar u_1}\right)^3$$

$$E_{ph} = \frac{4}{15}\pi^5 V kT \left(\frac{kT}{\hbar u_1}\right)^3$$

$$(C_V)_{ph} = \frac{16}{15}\pi^5 V k \left(\frac{kT}{\hbar u_1}\right)^3$$

平均总声子数:

$$\bar{N}_{ph} = 8\pi\xi(3)V \left(\frac{kT}{\hbar u_1}\right)^3$$

对旋子部分: $\varepsilon_{\text{rot}}(p) \gg kT$

$$\langle n(p) \rangle \simeq e^{-\beta\varepsilon_{r,t}(p)}$$

$$\bar{N}_r = \frac{4\pi P_0^2 V}{h^3} (2\pi m^* kT)^{1/2} e^{-\Delta/kT}$$

$$F_r = -kT \bar{N}_r$$

$$E_r = \bar{N}_r \left(\Delta + \frac{1}{2} kT \right)$$

$$S_r = \bar{N}_r k \left(\frac{3}{2} + \frac{\Delta}{kT} \right)$$

$$(C_V)_r = \bar{N}_r k \left[\frac{3}{4} + \frac{\Delta}{kT} + \left(\frac{\Delta}{kT} \right)^2 \right]$$

请证明上述关系.

超流的临界速度:

朗道根据相当一般的考虑, 导出了超流的临界速度 v_c .

$T = 0$ 时, 无元激发, 超流体以 v 运动.

$$\mathbf{P} = M\mathbf{v}, \quad E = \frac{1}{2}Mv^2 = \frac{P^2}{2M}$$

由此:

$$\delta E = \mathbf{v} \cdot \delta \mathbf{P}$$

假定这一变化来自于一个元激发 ε_p 、 p 的产生, $p \varepsilon_p$ 必为消耗总体动能而来, 则.

$$\delta P = -p, \quad \delta E = -\varepsilon_p$$

$$\varepsilon(p) = v \cdot p \leq vp$$

$$\text{或, } v \geq \varepsilon(p)/p$$

亦即, 欲产生元激发, v 必须大于 $\varepsilon(p)/p$, 反之, 对于 $v < \varepsilon(p)/p$, 则不可能产生元激发, 由此而得到如下判据.

$$v < \left(\frac{\varepsilon(p)}{p} \right)_{\min} = v_c$$

v_c 称之为临界速度. $T \neq 0\text{K}$ 时, 上述分析依然有效, 条件成为不再产生元激发的条件. 上述判据对能谱有限制, 例如自由粒子 $\varepsilon_p = \frac{p^2}{2m}$ 不可能有超流 ($v_c = 0$). 对于朗道谱:

$$\varepsilon_p/p = u_1, \text{ 声子}$$

$$(\varepsilon_p/p)_{\min} = \left(\frac{\Delta}{p} + \frac{(p-p_0)^2}{2mp} \right)_{\min} \simeq \frac{\Delta}{p_0}, \text{ rot}$$

$$v_c = \frac{\Delta}{p_0} \simeq 60 \text{ m/s} \text{ 比实验值大得多, 且实验表明 } v_c \text{ 与管径有关.}$$

费曼建议 v_c 由量子化涡旋决定, 理论结果已基本与实验相符.

10.6 简并近理想玻色系

朗道理论是唯象的, 完整的超流理论应该从微观理论出发, 最早的尝试是波戈留波夫做出的, 其理论部分地解决了这一问题, 下面介绍这一理论.

波戈留波夫考虑 Γ 个稀薄的具有羽排斥作用的近理想 Bose 气体模型, 在低温下, 问题中涉及三个具有长度量纲的量. (1) 散射长度 a , 表示相互作用的有效范围, 低温下是低能散射, 总截面 $4\pi a^2$. (2) 平均热波长 $\lambda_T = h/(2\pi mkT)^{1/2}$ 代表粒子波包的范围. (3) 粒子平均间距 $l, l \sim n^{-1/3}$. 假定满足:

$$a/\lambda_T \ll 1, a/l \ll 1$$

$$\lambda_T \sim l \ll L, \quad (L \text{ 容器的线度})$$

Hamiltonian:

$$H = H_0 + H_{\text{int}}$$

$$H_0 = \sum_p \frac{p^2}{2m} a_p^+ a_p$$

$$H_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_{p,q} u(q) a_p^+ a_p^+ a_{p+q} a_{p+q}$$

$$u(q) = \frac{1}{V} \int d^3r e^{iq \cdot r} u(r)$$

在低温下, 理想 Bose 气体, 有凝聚.

$$\begin{aligned} n_0 &\sim 0(N) \\ n_p &\ll N, \quad (p \neq 0) \end{aligned}$$

对于近理想气体, 假定上述关系亦成立, 于是有:

$$\begin{aligned} a_0^+ a_0 &\simeq n_0 \approx N \\ a_0 a_0^+ - a_0^+ a_0 &= 1 \ll N \end{aligned}$$

故

$$a_0 a_0^+ \simeq a_0^+ a_0 = n_0$$

在此近似下, 把 a_0 看成 c 数来处理 $a_0 = a_0^+ = \sqrt{n_0}$ 由于 $n_p/N \ll 1$, $n_0/N \simeq 1$ 故 $a_p^+ a_p$ 比 $a_0 a_0^+$ 小得多, 故

$$\begin{aligned} H_{\text{int}} &= \frac{1}{2} u(0) a_0^+ a_0^+ a_0 a_0 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} u(\mathbf{q}) (a_0^+ a_0^+ a_{-\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}} + a_{-\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{q}}^+ a_0 a_0 \\ &\quad + a_0^+ a_{\mathbf{q}}^+ a_0 a_{\mathbf{q}} + a_{\mathbf{q}}^+ a_0^+ a_{\mathbf{q}} a_0 + a_{\mathbf{q}}^+ a_0^+ a_0 a_{\mathbf{q}} + a_0^+ a_{\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{q}} a_0) \end{aligned}$$

利用 $a_0^+ = a_0 = \sqrt{n_0}$

$$\begin{aligned} n_0 &= N - \sum_{\mathbf{q} \neq 0} a_{\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{q}} \\ \xi(\mathbf{q}) &= \frac{\mathbf{q}^2}{2m} + 2Nu(\mathbf{q}) - Nu(0) \\ \eta(\mathbf{q}) &= \frac{N}{2} u(\mathbf{q}) \end{aligned}$$

$$a_0^+ a_0^+ a_0 a_0 = n_0^2 \simeq N^2 - 2N \sum_{\mathbf{q} \neq 0} a_{\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{q}}$$

$$H_{\text{int}} \approx \frac{N^2}{2} u(0) + \frac{N}{2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} [(4u(\mathbf{q}) - 2u(0)) a_{\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{q}} + u(\mathbf{q}) (a_{\mathbf{q}}^+ a_{-\mathbf{q}}^+ + a_{\mathbf{q}} a_{-\mathbf{q}})]$$

$$\begin{aligned} H &= H_0 + H_{\text{int}} \\ &= \frac{N^2 u(0)}{2V} + \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \left(\frac{\mathbf{q}^2}{2m} + 2Nu(\mathbf{q}) - Nu(0) \right) a_{\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{q}} \\ &\quad + \frac{N}{2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} u(\mathbf{q}) (a_{\mathbf{q}}^+ a_{-\mathbf{q}} + a_{\mathbf{q}} a_{-\mathbf{q}}) \\ &= \frac{N^2 u(0)}{2V} + \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \xi(\mathbf{q}) a_{\mathbf{q}}^+ a_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \eta(\mathbf{q}) (a_{\mathbf{q}}^+ a_{-\mathbf{q}} + a_{\mathbf{q}} a_{-\mathbf{q}}) \end{aligned}$$

$$\xi(\mathbf{q}) = \frac{\mathbf{q}^2}{2m} + 2Nu(\mathbf{q}) - Nu(0)$$

$$\eta(\mathbf{q}) = \frac{N}{2}u(\mathbf{q})$$

在近似哈密顿中, 只包含 a^+ 和 a 的二次式, 这种类型的哈密顿在近理想 Fermi 气体, 超导、铁磁、反铁磁等问题中均会遇到, 下面给出一个这类哈密顿的对角化方法.

引入新的 Bose 算 b_q^+, b_q

$$b_q^+ = u_q a_q^+ - v_q a_{-q}$$

$$b_q = u_q a_q - v_q a_{-q}^+$$

其中, u_q, v_q 待定, 假定为实数, 且 $u_q = u_{-q}, v_q = v_{-q}$, 此变换称为波戈留波夫变换. 要求, $[b_q, b_q^+] = \delta'_{pp}$

$$[b_q, b_q^+] = [b_q^+, b_q^+] = 0$$

得: $u_q^2 - v_q^2 = 1$ 其逆变换为:

$$a_q^+ = b_q b_q^+ + v_q b_{-q}$$

$$a_q = u_q b_q + v_q b_{-q}^+$$

代入 Hamiltonian

$$H = \frac{N^2}{2}u(0) + \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \{ \xi(\mathbf{q})v_q^2 + 2\eta(\mathbf{q})u_q v_q \}$$

$$+ \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \{ \xi(\mathbf{q})(a_q^2 + v_q^2) + 4\eta(\mathbf{q})u_q v_q \} b_q^+ b_q$$

$$+ \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \{ \xi(\mathbf{q})(u_q v_q + \eta(\mathbf{q})(u_q^2 + v_q^2)) \} (b_q^+ b_{-q}^+ + b_q b_{-q})$$

令非对角项为 0

$$\xi(\mathbf{q})u_q v_q + \eta(\mathbf{q})(u_q^2 + v_q^2) = 0$$

令:

$$u_q = \cosh x_q, \quad v_q = \sinh x_q$$

则,

$$u_q^2 - v_q^2 = 1$$

自动满足. 方程为:

$$\begin{aligned} \xi(\mathbf{q}) \cosh x_{\mathbf{q}} \sinh x_{\mathbf{q}} + \eta(\mathbf{q}) (\cosh^2 x_{\mathbf{q}} + \sinh^2 x_{\mathbf{q}}) &= 0 \\ \frac{1}{2} \xi(\mathbf{q}) \sinh(2x_{\mathbf{q}}) + \eta(\mathbf{q}) \cosh 2x_{\mathbf{q}} &= 0 \\ \tanh(2x_{\mathbf{q}}) &= -2 \frac{\eta(\mathbf{q})}{\xi(\mathbf{q})} \\ \cosh(2x_{\mathbf{q}}) &= 1 / (1 - \tanh^2 2x_{\mathbf{q}})^{\frac{1}{2}} = \frac{\xi(\mathbf{q})}{\sqrt{\xi^2(\mathbf{q}) - 4\eta^2(\mathbf{q})}} = u_{\mathbf{q}}^2 + v_{\mathbf{q}}^2 \\ \sinh(2x_{\mathbf{q}}) &= -\frac{2\eta(\mathbf{q})}{\sqrt{\xi^2(\mathbf{q}) - 4\eta^2(\mathbf{q})}} = 2u_{\mathbf{q}}v_{\mathbf{q}} \\ v_{\mathbf{q}}^2 &= \frac{1}{2} (\cosh(2x_{\mathbf{q}}) - 1) = \frac{1}{2} \left(\frac{\xi(\mathbf{q})}{\sqrt{\xi^2(\mathbf{q}) - 4\eta^2(\mathbf{q})}} - 1 \right) \end{aligned}$$

哈密顿量成为:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= E_0 + \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \varepsilon(\mathbf{q}) b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} \\ \varepsilon(\mathbf{q}) &= \frac{\xi^2(\mathbf{q})}{\sqrt{\xi^2(\mathbf{q}) - 4\eta^2(\mathbf{q})}} - \frac{4\eta(\mathbf{q})^2}{\sqrt{\xi^2(\mathbf{q}) - 4\eta^2(\mathbf{q})}} = (\xi^2(\mathbf{q}) - 4\eta^2(\mathbf{q}))^{1/2} \end{aligned}$$

于是, $b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}}$ 代表准粒子的产生, 消灭算符, 而 $\varepsilon(\mathbf{q})$ 为其能谱, E_0 为基态能量.

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{N^2}{2} u(0) + \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \left[\xi(\mathbf{q}) \frac{1}{2} \left(\frac{\xi}{\xi^2 - 4\eta^2} - 1 \right) - \frac{2\eta^2}{\sqrt{\xi^2 - 4\eta^2}} \right] \\ &= \frac{N^2}{2} u(0) + \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \frac{1}{2} \left[\sqrt{\xi^2 - 4\eta^2} - \xi(\mathbf{q}) \right] \end{aligned}$$

为基态能量.

为了得到最后结果, 应该把上述诸关系用实验上可测量, 散射长度 a 表示出来.

先考察

$$u(\mathbf{q}) = \frac{1}{V} \int U(r) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}/\pi} d^3\mathbf{r}$$

假定氦原子之间只有短程排斥势, 则

$$e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \simeq 1$$

于是 $u(\mathbf{q}) = \frac{1}{V} \int U(r) d^3\mathbf{r} = u(0)$

为了把 $u(0)$ 与 a 联系起来, 考察散射问题, 在互作用 $U(r)$ 下, 二个氦原子的散射截面等效于一个以约化质量 $\mu = \frac{m}{2}$ 的粒子在 $U(r)$ 势场中的散射, 低能散射截面与能量无关, 与势的具体形式亦无关, 只与势的作用范围有关, 可表为

$$\sigma = 4\pi a^2$$

a 称为散射长度, 另一方面, 按照散射的形式理论,

$$\sigma = \frac{\mu^2}{\pi\hbar^4} |T|^2 = \frac{m^2}{4\pi\hbar^4} |T|^2$$

于是: $a = \frac{m}{4\pi\hbar^2} |T|$

下面计算 $|T|$, 依散射理论,

$$\hat{T} = \hat{U} + \hat{U} \frac{1}{E - \frac{p^2}{2\mu} + i0^+} \hat{T}$$

对于低能散射, $E \approx 0, \mu = \frac{m}{2}$, 于是:

$$\begin{aligned} \hat{T} &= \hat{U} - \hat{U} \frac{1}{\hat{p}^2 - i0^+} \hat{T} \\ T &= V \langle \mathbf{p}' | \hat{T} | \mathbf{p} \rangle = V \langle \mathbf{p}' | \hat{U} | \mathbf{p} \rangle - V \sum_{\mathbf{p}} \langle \mathbf{p}' | \hat{U} | \mathbf{p}'' \rangle \frac{m}{p^2 - i0^+} \langle \mathbf{p}'' | T | \mathbf{p} \rangle \\ &\simeq Vu(0) - u(0) \frac{m}{p^2 - i0^+} T \end{aligned}$$

因低能散射 T 与能量无关, $u(\mathbf{p}' - \mathbf{p}'') \simeq u(0)$

$$\begin{aligned} T &= Vu(0) - u(0) \sum_{\mathbf{p} \neq 0} \frac{m}{p^2} T \\ T &= \frac{Vu(0)}{1 + u(0) \sum_{\mathbf{p} \neq 0} \frac{m}{p^2}} \\ a &= \frac{m}{4\pi\hbar^2 k^2} \frac{Vu(0)}{1 + u(0) \sum_{\mathbf{p} \neq 0} \frac{m}{p^2}} \end{aligned}$$

由此解得:

$$\begin{aligned} Vu(0) &= \frac{a}{\frac{m}{4\pi\hbar^2} - a \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p} \neq 0} \frac{m}{p^2}} \approx \frac{4\pi\hbar^2}{m} a \left(1 + \frac{4\pi\hbar^2 a}{V} \sum_{\mathbf{p} \neq 0} \frac{1}{p^2} \right) \\ u(0) &= \frac{4\pi\hbar^2}{mV} a \left(1 + \frac{4\pi\hbar^2 a}{V} \sum_{\mathbf{p} \neq 0} \frac{1}{p^2} \right) \\ \xi(q) &= \frac{q^2}{2m} + Nu(0) \\ \eta(q) &= \frac{N}{2} u(0) \end{aligned}$$

基态能:

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{N^2}{2} u(0) + \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \frac{1}{2} \left\{ \left[\left(\frac{q^2}{2m} + Nu(0) \right)^2 - 4N^2 u^2(0) \right]^{\frac{1}{2}} - \frac{q^2}{2m} - Nu(0) \right\} \\ &= \frac{N^2}{2} u(0) + \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \frac{1}{2} \left\{ \left[\frac{q^2}{2m} \left(\frac{q^2}{2m} + 2Nu(0) \right) \right]^{\frac{1}{2}} - \frac{q^2}{2m} - Nu(0) \right\} \end{aligned}$$

在第一项中, 取到 a^2 项, 第二项中取到 a , 则,

$$E_0 = \frac{2\pi\hbar^2 a N^2}{m V} + \frac{(4\pi\hbar^2 a)^2 N^2}{2mV} \cdot \frac{1}{V} \sum_{q \neq 0} \frac{1}{q^2} + \frac{1}{2} \sum_{q \neq 0} \left\{ \left[\frac{q^2}{2m} + \frac{8\pi\hbar^2 a N}{mV} \right]^{1/2} - \frac{q^2}{2m} - \frac{4\pi\hbar^2 a N}{mV} \right\}$$

把求和变为积分

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\mathbf{p}$$

令, $p = \left(\frac{8\pi a\hbar^2 N}{V}\right)^{\frac{1}{2}} x$ 上式成为:

$$E_0 = \frac{2\pi a\hbar^2 N^2}{mV} \left[1 + \left(\frac{128Na^3}{\pi V}\right)^{\frac{1}{2}} \int_0^\infty dx \left\{ x^2 \left(\frac{1}{2x^2} + x\sqrt{x^2+2} - 1 - x^2 \right) \right\} \right]$$

积分值为 $\sqrt{128}/15$ 于是:

$$\frac{E_0}{N} = \frac{2\pi a\hbar^2 n}{m} \left[1 + \frac{128}{15\sqrt{\pi}} (na^3)^{\frac{1}{2}} \right]$$

注意上述积分, 若无从第一项来的因子的抵消, $p \rightarrow \infty$ 时发散.

$$\begin{aligned} & \int dx \left\{ \frac{1}{2} + x^3\sqrt{x^2+2} - x^2 - x^4 \right\} \\ &= \frac{1}{2}x - \frac{1}{3}x^3 - \frac{1}{5}x^5 + \frac{x^2}{5}\sqrt{(x^2+2)^3} - \frac{4}{5 \cdot 3}\sqrt{(x^2+2)^3} \\ &= \left[\frac{1}{2}x - \frac{1}{3}x^3 - \frac{1}{5}x^5 + \frac{(3x^2-4)\sqrt{(x^2+2)^3}}{55} \right]_0^\infty \\ &= \frac{1}{2}x - \frac{1}{3}x^3 - \frac{1}{5}x^5 + \frac{1}{15}(3x^4+2x^2-8)\sqrt{x^2+2} \Big|_0^\infty \\ &= \frac{8\sqrt{2}}{15} = \frac{\sqrt{128}}{15} \end{aligned}$$

基态压强:

$$\begin{aligned} p_0 &= - \left(\frac{\partial E_0}{\partial V} \right)_N = n^2 \frac{\partial (E_0/N)}{\partial n} \\ &= \frac{2\pi a\hbar^2 n^2}{m} \left[1 + \frac{64}{5\sqrt{\pi}} (na^3)^{1/3} \right] \end{aligned}$$

声速:

$$C_0^2 = \frac{\partial p_0}{\partial(mn)} = \frac{4\pi a\hbar^2 n}{m^2} \left[1 + \frac{16}{\sqrt{\pi}} (na^3)^{1/2} \right]$$

元激发能谱:

$$\begin{aligned}\varepsilon(p) &= \sqrt{\xi^2 - 4\eta^2} \\ &= \left\{ \frac{p^2}{2m} \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{8\pi a \hbar^2 N}{mV} \right) \right\}^{\frac{1}{2}} \\ &= \left\{ c^2 p^2 + \left(\frac{p^2}{2m} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}\end{aligned}$$

C 是准确到最低阶的声速.

当 p 很小时,

$$\varepsilon(\mathbf{p}) \simeq cp$$

当 p 很大时, $\varepsilon(\mathbf{p}) = \frac{p^3}{2m}$, 自由粒子.

注意, 从上式得不出 roton 部分.

准粒子分布:

$$\tilde{n}(\mathbf{p}) = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon(\mathbf{p})} - 1}$$

当保留 a^+, a 的高次项时, 将出现准粒子的相互作用, 实际粒子的分布:

$$n(\mathbf{p}) = \langle a_{\mathbf{p}}^+ a_{\mathbf{p}} \rangle = v_{\mathbf{p}}^2 + (u_{\mathbf{p}}^2 + v_{\mathbf{p}}^2) \tilde{n}(\mathbf{p})$$

$T = 0$ 时, $\tilde{n}(\mathbf{p}) = 0$

$$n(\mathbf{p}) = v_{\mathbf{p}}^2 = \frac{1 + x^2}{2x\sqrt{x^2 + 2}} - \frac{1}{2} \quad x = p(8\pi a \hbar^2 n)^{1/2}$$

在基态中不处于 $\mathbf{p} = 0$ 的粒子数为:

$$\begin{aligned}\sum_{\mathbf{p} \neq 0} n(\mathbf{p}) &= N \frac{8}{3\sqrt{\pi}} (na^3)^{\frac{1}{2}} \\ n_0 &= N - \sum_{\mathbf{p} \neq 0} n(\mathbf{p}) = N \left[1 - \frac{8}{3\sqrt{\pi}} (na^3)^{\frac{1}{2}} \right]\end{aligned}$$

10.7 朗道的正常 Fermi 液体理论

实际上所涉及的 Fermi 液体, ^3He , 金属中的电子, 核物质, 本节讨论正常 Fermi 液体.

朗道 Fermi 液体理论是一个唯象理论, 可归纳为三条基本假设, 引入了一些由实验决定的参数. 40 年代, 此后发展的微观理论, 论证了朗道理论的基础, 并提供了从微观上计算唯象参数的方法.

元激发

基本假设 1, 费米液体的低激发态可以按理想费米气体同样的原则构成, 二者之间存在着——对应关系.

先从理想费米气体谈起, 对理想费米气体, 单粒子态可以量子数 (\mathbf{p}, σ_z) 标志, $T = 0K$ 时, 理想费米气体处于基态, 占据半径为 p_F 的 Fermi 球.

$$p_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \hbar$$

当一个粒子从占满的 Fermi 球内跃迁到 $p > p_F$ 的一个空态中去以后, 就形成气体的一个元激发, 低激发态相应于少数粒子跃迁到 $p > p_F$ 的态中去的情形.

对费米液体, 朗道假定, 气体的粒子应代之以液体中的准粒子, 对均匀系, 准粒子的状态亦可用 (\mathbf{p}, σ_z) 来标记. 准粒子的数目与实际粒子的数目相等.

按上述图象, 基态为准粒子填满 Fermi 球, 半径 p_F 由同样的式子决定, 少数准粒子跃迁到 $p > p_F$ 的态, 为系统的低激发态.

先不考虑自旋, 准粒子的分布函数为 $n(\mathbf{p})$.

$$\int n(\mathbf{p}) d\tau = \frac{N}{V}, \quad d\tau = 2 \frac{d^3 \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}$$

$n d\tau$ 为单位体积内处于 $p \rightarrow p + dp$ 之间的粒子数. 2 来自自旋简并. $T = 0 K$ 时

$$n^0(p) = \theta(p_F - p) = \begin{cases} 1 & P < P_F \\ 0 & P > P_F \end{cases}$$

2、准粒子的能量.

费米液体中的准粒子之间存在相互作用,

$$E/V \neq \int \varepsilon(\mathbf{p}) n(\mathbf{p}) d\tau$$

基本假设 II, 准粒子的相互作用可以某种平均场来描述, 体系的能量 E 不再是各准粒子的能量之和, 而是准粒子分布函数 $n(\mathbf{p})$ 的泛函.

考虑分布函数的一个小变动 $\delta n(\mathbf{p})$, 引起系统总能量变化 δE , 则.

$$\delta E/V \neq \int \varepsilon(\mathbf{p}) \delta n(\mathbf{p}) d\tau$$

准粒子能量由上式定义.

泛函, $E[n]$, 考虑

$$E(n(\mathbf{p}_1), n(\mathbf{p}_2), \dots, n(\mathbf{p}_m))$$

当 $m \rightarrow \infty$, $n(\mathbf{p})$ 成为连续函数,

$$E(n_1, n_2, \dots, n_m) \rightarrow E[n]$$

$$\frac{\delta E}{\delta n(\mathbf{p})} = \frac{\partial E(n_1, n_2, \dots, n_m)}{\partial n(\mathbf{p})}$$

$$dE = \sum_i \frac{\partial E}{\partial n_i} dn_i$$

$$\delta E = \int \frac{\delta E}{\delta n(\mathbf{p})} \delta n(\mathbf{p}) d\tau$$

注意, $\varepsilon(\mathbf{p})$ 亦是 n 的泛函.

熵:

$$S/V = -k \int \{n \ln n + (1-n) \ln(1-n)\} d\tau$$

在总粒子数和总能量固定的条件下:

$$\delta N/V = \int \delta n(\mathbf{p}) d\tau = 0$$

$$\delta E/V = \int \varepsilon(\mathbf{p}) \delta n(\mathbf{p}) d\tau = 0$$

求熵的极值, 得:

$$n(\mathbf{p}) = \frac{1}{e^{(\varepsilon(\mathbf{p}) - \mu)/kT} + 1}$$

注意, 上式是一个复杂的泛函关系, 图为 $\varepsilon(\mathbf{p})$ 还与 n 有关. μ 为化学势. 用 $n^0(\mathbf{p})$, $\varepsilon^0(\mathbf{p})$, μ_0 代表 $T = 0K$ 时的量, 则 $n^0(\mathbf{p}) = \theta(p_F - p)$.

$$\mu_0 = \varepsilon_F = \varepsilon^0(p_F)$$

下面讨论准粒子能量 $\varepsilon(\mathbf{p})$, $T = 0K$ 时, 分布函数 $n(\mathbf{p}) = n^0(\mathbf{p}) = \theta(p_F - p)$. $\varepsilon^0(\mathbf{p})$ 是 \mathbf{p} 的确定函数, 在 Fermi 面附近, $\varepsilon^0(\mathbf{p}) - \mu \approx V_F(p - p_F)$ $v_F = \left(\frac{\partial \varepsilon^0}{\partial p}\right)_{p_F}$ 为费米面处的准粒子速度. 对自由粒子, $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$, $v_F = \frac{p_F}{m}$, $m = \frac{p_F}{V_F}$ 对费米液体, 定义有效质量 m^*

$$m^* = \frac{p_F}{V_F} = p_F / \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial p}\right)_{p_F}$$

这样, 可把 μ^0 和 $\varepsilon^0(p)$ 写为

$$\begin{aligned}\mu^0 &= \frac{p_F^2}{2m^2} \\ \varepsilon^0(p) &= \frac{p^2}{2m^2}, \quad (p \simeq p_F)\end{aligned}$$

在 $T \simeq 0K$ 时, 以上述公式代入, 可求得 S, C_V 等量, 与理想气体相同, 以 m^* 代替 m 即可.

$$\begin{aligned}S/V &= C_V/V = \frac{\pi^2}{3} K_\beta^2 D(\varepsilon_F) T \\ D(\varepsilon_F) &= \left. \frac{dE}{d(\varepsilon_F)} \right|_{\varepsilon=\varepsilon_F} = \frac{m^* P_F}{\pi^2 \hbar^3}\end{aligned}$$

$D(\varepsilon_F)$ 为 Fermi 面上的准粒子态密度, m^* 是朗道理论的一个参量, 对 ${}^3\text{He}$, $m^* = 3.1m$ 下面求修正项:

$T \neq 0K$ 时, 令

$$\Delta n(\mathbf{p}) = n(\mathbf{p}) - n^0(\mathbf{p})$$

代表对阶跃分布的偏差, 温度足够低时, δn 为一小量, (仅在 $p \simeq p_F$ 附近才不为 0, $\varepsilon(\mathbf{p})$ 对 $\varepsilon^0(\mathbf{p})$ 的变化可表为 δn 的线性泛函的形式.

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon(\mathbf{p}) - \varepsilon^0(\mathbf{p}) = \int f(\mathbf{p}, \mathbf{p}') \Delta n(\mathbf{p}') d\tau'$$

或

$$\varepsilon(\mathbf{p}) = \varepsilon^0(\mathbf{p}) + \Delta \varepsilon = \varepsilon^0(\mathbf{p}) + \int f(\mathbf{p}, \mathbf{p}') \Delta n(\mathbf{p}') d\tau'$$

$f(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$ 是朗道费米理论中又一参量, 理想气体 $f \equiv 0$, 由,

$$\delta E/V = \int \varepsilon^0(\mathbf{p}) \Delta n(\mathbf{p}) d\tau + \frac{1}{2} \iint f(\mathbf{p}, \mathbf{p}') \Delta n(\mathbf{p}) \Delta n(\mathbf{p}') d\tau d\tau'$$

$$f(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = f(\mathbf{p}', \mathbf{p}), \quad f(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = \left. \frac{\delta E}{\delta n(\mathbf{p}) \delta n(\mathbf{p}')} \right|_{n=n^0}$$

第一项为准粒子的孤立能量, 第二项代表准粒子之间的相互作用. F 也称为准粒子的相互作用函数, 一般, f 还与自旋有关, 但为了讨论简单, 暂时略去此关系. m^* 与 f 有关. 单位体积的动量: $\mathbf{P} = \int \mathbf{p} n(\mathbf{p}) d\tau$ 另一方面, 单位体积的动量也就是液体的质量通量, 它等于实际粒子的质量乘以实际粒子通量. 而粒子通量等于准粒子通量. 故 $\mathbf{P} = m \int \mathbf{v} n(\mathbf{p}) d\tau$. $\mathbf{v} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{p}}$ 为准粒子速度.

从而

$$\mathbf{P} = \int \mathbf{p} n(\mathbf{p}) d\tau = m \int \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{p}} n(\mathbf{p}) d\tau$$

两边变分,

$$\begin{aligned} \int \mathbf{p} \delta n(\mathbf{p}) d\tau &= m \int \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{p}} \delta n(\mathbf{p}') d\tau + m \int \frac{\partial \delta \varepsilon}{\partial \mathbf{p}} n(\mathbf{p}) d\tau \\ &= m \int \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{p}} \delta n(\mathbf{p}) d\tau + m \int \frac{\partial f(\mathbf{p}')}{\partial \mathbf{p}} n(\mathbf{p}) \delta n(\mathbf{p}') d\tau d\tau' \end{aligned}$$

对第二项分部积分

$$\begin{aligned} -m \int f(\mathbf{p}') \frac{\partial n(\mathbf{p}')}{\partial \mathbf{p}} \delta n(\mathbf{p}') d\tau d\tau' &= -m \int f(\mathbf{p}') \frac{\partial n(\mathbf{p}')}{\partial \mathbf{p}'} \delta n(\mathbf{p}) d\tau d\tau' \\ \int \mathbf{p} \delta n(\mathbf{p}) d\tau &= m \int \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{p}} \delta n d\tau - m \int f(\mathbf{p}') \frac{\partial n(\mathbf{p}')}{\partial \mathbf{p}'} \delta n d\tau d\tau' \end{aligned}$$

第一项已用 $\frac{\partial \varepsilon^0}{\partial \mathbf{p}}$ 代替了 $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{p}}$, 由于 δn 任意.

$$\frac{\mathbf{p}}{m} = \frac{p_F \bar{\mathbf{p}}}{m^* p} - \int f(\mathbf{p}, \mathbf{p}') \frac{\partial n(\mathbf{p}')}{\partial \mathbf{p}'} d\tau'$$

在 p_F 附近, 令 $n(\mathbf{p}) \simeq \theta(p_F - p)$

$$\frac{\partial n}{\partial \mathbf{p}} = -\frac{\mathbf{p}}{p^2} \delta(p - p_F)$$

$$\frac{\mathbf{p}}{m} = \frac{p_F \bar{\mathbf{p}}}{m^* p} + \int f(\mathbf{p}, \mathbf{p}') \frac{\mathbf{p}}{p} \delta(p' - p_F) d\tau'$$

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m^*} + \frac{p_F}{\pi^2 \hbar^3} \overline{f(\theta) \cos \theta}$$

$$\overline{f(\theta) \cos \theta} = \frac{1}{4\pi} \int f(\theta) \cos \theta d\theta$$

令,

$$\frac{m^* p_F}{\pi^2 \hbar^3} f(\theta) = F(\theta)$$

$$\frac{m^*}{m} = 1 + \bar{F}(\theta) \cos \theta$$

把 $F(\theta)$ 用 Legendre 多项式展开,

$$F(\theta) = \sum_l F_l p_l \cos \theta$$

$$\frac{m^*}{m} = 1 + \frac{1}{3}F_1$$

准粒子概念成立的条件: τ 足够长, $\Delta E \sim \hbar/\tau$, ΔE 足够小. 在 Fermi 面附近, $\Delta E = \varepsilon - \mu^0 \sim kT$

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{c} &\ll kT \\ \frac{1}{\tau} &\sim \frac{V_F}{n^{-\frac{1}{3}}} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \\ \frac{\hbar V_F}{n^{-\frac{1}{3}} \left(\frac{k}{\mu_0} \right)^2} T^2 &\ll kT \\ n &= \frac{p_F^3}{3\pi^2 \hbar^3}, \quad p_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \hbar, \quad p_F^3 = 3\pi^2 n \hbar^3 \end{aligned}$$

压缩率 K , 声速 u^2 , 二者直接联系, 下面计算 u^2 .

$$\begin{aligned} u^2 &= \frac{\partial p}{\partial \rho} = -\frac{N^2}{mN} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_N = \frac{N}{m} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_V \\ T \simeq 0 \text{ 时, } \mu &\simeq \mu_0^0 \end{aligned}$$

由粒子数改变引起化学势的改变为

$$\delta\mu = \frac{\partial \mu}{\partial p_F} \delta p_F + \int f(p, p') \delta n(p') d\tau'$$

由 $p_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$,

$$\frac{\delta p_F}{p_F} = \frac{1}{3} \frac{\delta N}{N}$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial p_F} \delta p_F = \frac{p_F^2}{3m^*} \frac{\delta N}{N}$$

$\delta n(p)$ 只有 $p \simeq p_F$ 时才有较大贡献, 其余 p 处, $\delta n(p) \simeq 0$, 故可用 p_F 之值.

$$\int f(\mathbf{p}, \mathbf{p}') \delta n(\mathbf{p}') d\tau' \simeq \int f(\theta) \delta n(\mathbf{p}') d\tau' = \int f(\theta) d\theta \frac{1}{4\pi} \int \delta n(\mathbf{p}') d\tau' = \overline{f(\theta)} \frac{\delta N}{V}$$

于是:

$$\begin{aligned} u^2 &= \frac{N}{m} \cdot \frac{p_F^2}{3m^*} + \frac{n}{m} \overline{f(\theta)} = \frac{p_F^2}{3mm^*} + \frac{p_F^3}{3m\pi^2 \hbar^3} \overline{f(\theta)} \\ &= \frac{p_F^2}{3mm^*} \left(1 + \frac{m^* p_F}{\pi^2 \hbar^3} \overline{f(\theta)} \right) \\ &= \frac{p_F^2}{3mm^*} (1 + \overline{F(\theta)}) = \frac{1 + F_0}{1 + F/3} \frac{p_F^2}{3m^2} \end{aligned}$$

第十一章 布朗运动

11.1 布朗运动

以胶体悬浮液系统作为模型来讨论布朗运动。植物学家布朗 (Robert Brown) 在 1827 年利用当时最好的显微镜观察到了悬浮在水中的花粉粒子的无规运动, 这种运动被称为布朗运动 [?]. 直到 1905 年前后, 爱因斯坦, 斯莫鲁霍夫斯基等才建立起布朗运动的理论 [?, ?]. 布朗粒子的无规运动来自于热运动的水分子对于布朗粒子碰撞作用在各个方向上的涨落. 或者, 布朗粒子参与热运动并与水达到热平衡. 在此意义下, 布朗粒子本质上就是参与热运动的大的“分子”, 只是它足够大, 可以在显微镜下看到. 布朗粒子的大小恰好处在胶体的尺寸范围内, 所以, 布朗运动其实就是胶体粒子的热运动. 1910 年左右, Jean Perrin 仔细定量测量了布朗粒子的运动, 所得结果与爱因斯坦等的理论预测完全一致, 这一结果被看作是第一次在实验上确定无疑地证明了原子的存在 [?].

单组元胶体系统中胶体粒子的平动扩散有两种类型, 一种是自扩散, 是单个粒子 (称之为“示踪粒子 (Tracer)”) 在流体环境及其他粒子作用下的扩散运动; 另一种是集体扩散, 描述的是系统中大量胶体粒子受密度梯度的驱动, 在流体环境和粒子之间的相互作用下同时进行的集体扩散运动. 对于多组元系统, 还有一类互扩散.

对于非常稀薄的胶体系统, 重要的扩散过程是自扩散. 由于系统非常稀薄, 粒子的运动来自于处于静止状态的, 均匀溶剂分子对于胶体粒子的随机碰撞. 实验上, 可以观察一个胶体粒子的运动轨迹, 但这个轨迹在理论上是无法预测的, 理论上能够预测的, 是多个轨迹的某种平均值. 设想, 对于 N 个胶体粒子的轨迹进行独立观察, 得到

$$\mathbf{r}_1(t), \mathbf{r}_2(t), \dots, \mathbf{r}_N(t)$$

或者, 对于单个胶体粒子, 做 N 次观察, 也能得到上述 N 条轨迹. 对这些轨迹, 可以求其位移的平均值和位移平方的平均值. 平均值定义为

$$\langle \mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0) \rangle_N \equiv \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)) \quad (11.1.1)$$

$$\langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle_N \equiv \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2 \quad (11.1.2)$$

理论上, 计算 $N \rightarrow \infty$ 时的极限值. 这个极限值定义为, 例如对于位移平方

$$\langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle_N = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2 \quad (11.1.3)$$

这样一种平均称为系综平均. 另外一种平均的方式是时间平均, 只对一个轨迹进行, 定义为

$$\overline{(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2}_T \equiv \frac{1}{T} \int_0^T dt' (\mathbf{r}(t+t') - \mathbf{r}(t'))^2 \quad (11.1.4)$$

理论上, 通常计算的是 $T \rightarrow \infty$ 的极限.

$$\overline{(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2} = \lim_{T \rightarrow \infty} \overline{(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2}_T = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt' (\mathbf{r}(t+t') - \mathbf{r}(t'))^2 \quad (11.1.5)$$

如果系统满足所谓各态历经, 则两种平均是相同的. 这里, 先考虑系综平均下的处理. 对于足够大的 N , 实验上测得的位移平方的平均值, 称为平均平方位移, 应该足够好的趋向于理论值. 所以, 平均平方位移是一个可以与理论预测进行比较的量.

胶体粒子的平均平方位移 $W(t)$ 定义为

$$W(t) \equiv \frac{1}{2d} \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle \quad (11.1.6)$$

这里 $\mathbf{r}(t)$ 是 t 时刻示踪粒子的质心的位置矢量, $\Delta \mathbf{r}(t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)$ 是示踪粒子在时间间隔 t 内的位移. 如前所述, 这里的平均是系综平均, 即对多个相同系统做平均. (这里的定义比通常的教材上的定义多了一个 $\frac{1}{2d}$ 因子, d 是空间维数. 在胶体物理研究中大多使用这个定义, 后面会看到这样的定义有方便之处).

定性地看, 如果 $t = 0$ 时的粒子的速度为 \mathbf{v}_0 , 在很短的时间内 ($t \ll \tau_B$), 粒子的速度几乎没有因分子的热碰撞而发生改变, $\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0) \approx \mathbf{v}_0 t$, 因此

$$W(t) \sim t^2 \quad (11.1.7)$$

在 $t \gg \tau_B$, 粒子经历了非常多的分子热碰撞, $W(t)$ 成为

$$W(t) = Dt \quad (11.1.8)$$

这里, D 为扩散系数, 又称之为斯托克斯-爱因斯坦扩散系数.

爱因斯坦通过一些简单但非常有考虑一个包含很多布朗粒子的系统, 粒子之间没有相互作用, 布朗粒子的密度为 $\rho(\mathbf{r}, t)$. 布朗运动使得布朗粒子的分布趋向于均匀, 这个过程为扩散过程. 如果密度不均匀, 则扩散的流密度为 (Fick 定律)

$$\mathbf{j}_D = -D \nabla \rho \quad (11.1.9)$$

由粒子的连续性方程,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \mathbf{j} = 0$$

得到扩散方程 ($\mathbf{j} = \mathbf{j}_D$)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} - D \nabla^2 \rho = 0 \quad (11.1.10)$$

如果考虑到重力, 则布朗粒子还有一个由重力导致的流. 设粒子的收尾速度是 u_0 , 介质的阻尼与速度成正比, 比例系数是 γ , 则

$$\gamma u_0 = mg, \quad u_0 = \frac{mg}{\gamma}$$

重力导致的流密度是 (取沿地面向上为 z 方向)

$$\mathbf{j}_g = -n u_0 \mathbf{e}_z = -n \frac{mg}{\gamma} \mathbf{e}_z$$

总的流密度是

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_g + \mathbf{j}_D = -\rho \frac{mg}{\gamma} \mathbf{e}_z - D \nabla \rho$$

代入连续性方程得到

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} - \frac{\partial \rho}{\partial z} \frac{mg}{\gamma} - D \nabla^2 \rho = 0 \quad (11.1.11)$$

达到平衡后, 密度满足玻耳兹曼分布

$$\rho(z) = \rho(z_0) \exp \left\{ -\frac{mg(z - z_0)}{kT} \right\} \quad (11.1.12)$$

代入(11.1.11).

$$\frac{mg}{kT} \frac{mg}{\gamma} \rho(z) - D \left(\frac{mg}{kT} \right)^2 \rho = 0$$

解得

$$D = \frac{kT}{\gamma} \quad (11.1.13)$$

这个结果首先由爱因斯坦得到, 称为爱因斯坦关系, 是更一般的涨落耗散定理的一个特例.

11.2 郎之万方程及其求解

在溶剂中, 一个以速度 \mathbf{v} 运动的胶体球满足低雷诺数的条件, 所受的阻力为 $-\gamma \mathbf{v}$, γ 是阻尼系数, 对于球形粒子, $\gamma = 6\pi\eta a$, η 是溶剂的剪切黏度, a 是球的半径. 分子碰撞的特征时间为 $\tau_s \approx 10^{-13}$ s 的数量级, 在比这个时间长的多的时间尺度上, 分子对于胶体球的碰撞相互作用可以看成是一个时间上没有关联, 平均值为零的随机力 $\mathbf{f}(t)$,

$$\langle \mathbf{f}(t) \rangle = 0, \quad \langle \mathbf{f}(t) \cdot \mathbf{f}(t') \rangle = 2dB\delta(t - t') \quad (11.2.1)$$

B 量度这个随机力的大小, 在热平衡状态下, $B = \gamma kT$. 再次强调, 这里的平均是指系综平均.

在 $t \gg \tau_s$ 的时间尺度上, 胶体球满足郎之万方程

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\gamma \mathbf{v} + \mathbf{f}(t) \quad (11.2.2)$$

解出

$$\mathbf{v}(t) = \mathbf{v}_0 e^{-(t-t_0)/\tau_B} + \frac{e^{-t/\tau_B}}{m} \int_{t_0}^t e^{t'/\tau_B} \mathbf{f}(t') dt' \quad (11.2.3)$$

其中, t_0 为初始时间, \mathbf{v}_0 是胶体粒子在 t_0 时刻的初始速度, $\tau_B = m/\gamma = m/6\pi\eta a$. τ_B 的典型数量级为 10^{-9} s到 10^{-8} s. 对(11.2.3)取系综平均, 注意到(11.2.1), 得到

$$\langle \mathbf{v}(t) \rangle = \mathbf{v}_0 e^{-(t-t_0)/\tau_B} \quad (11.2.4)$$

这样, 就自然引入了一个特征时间. 当 $t - t_0 \ll \tau_B$ 时, 胶体球的速度几乎没有变化, 而当 $t - t_0 \gg \tau_B$ 时, 初始速度的影响已经不再起作用. 即在 $t - t_0 \gg \tau_B$ 的时间尺度上

$$\langle \mathbf{v}(t) \rangle = 0$$

这里, 认为 \mathbf{v}_0 是一个给定的初始速度, 实际上, 在物理上更为合理的做法是把 \mathbf{v}_0 也看成一个随机量, 且其平均值为 0.

现在计算速度平方的平均

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{v}(t)^2 \rangle &= \mathbf{v}_0^2 e^{-2(t-t_0)/\tau_B} + 2e^{-(t-t_0)/\tau_B} \frac{e^{-t/\tau_B}}{m} \int_{t_0}^t e^{t'/\tau_B} \mathbf{v}_0 \cdot \langle \mathbf{f}(t') \rangle dt' \\ &\quad + \frac{e^{-2t/\tau_B}}{m^2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^t dt_2 e^{(t_1+t_2)/\tau_B} \langle \mathbf{f}(t_1) \cdot \mathbf{f}(t_2) \rangle \\ &= \mathbf{v}_0^2 e^{-2(t-t_0)/\tau_B} + \frac{2dB}{m^2} e^{-2t/\tau_B} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^t dt_2 e^{(t_1+t_2)/\tau_B} \delta(t_1 - t_2) \\ &= \mathbf{v}_0^2 e^{-2(t-t_0)/\tau_B} + \frac{dB\tau_B}{m^2} (1 - e^{-2(t-t_0)/\tau_B}) \end{aligned}$$

计算中用到了(11.2.1). 在 $t - t_0 \gg \tau_B$ 时, 得到

$$\langle \mathbf{v}(t)^2 \rangle = \frac{dB\tau_B}{m^2} \quad (11.2.5)$$

由能量均分原理,

$$\frac{1}{2} m \langle \mathbf{v}^2 \rangle = \frac{d}{2} kT$$

定出

$$B = \frac{mkT}{\tau_B} = \gamma kT \quad (11.2.6)$$

如果系统处于平衡态, 时间的零点没有特别的意义. 为了消去初始条件的影响, 考虑速度自关联函数令初始时刻 $t_0 \rightarrow -\infty$, 这样就有

$$\mathbf{v}(t) = \frac{e^{-t/\tau_B}}{m} \int_{-\infty}^t e^{t'/\tau_B} \mathbf{f}(t') dt' \quad (11.2.7)$$

定义粒子速度的时间自关联函数

$$C_v(t, t') = \frac{1}{d} \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(t') \rangle \quad (11.2.8)$$

在平衡态, 时间自关联函数具有时间平移不变性, 所以(11.2.8)只能是 $t - t'$ 的函数, 于是, (11.2.8)可以简化为

$$C_v(t) = \frac{1}{d} \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle \quad (11.2.9)$$

代入 $\mathbf{v}(t)$ 的表达式,

$$\begin{aligned} C_v(t) &= \frac{1}{dm^2} e^{-t/\tau_B} \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^0 e^{t'+t''/\tau_B} \langle \mathbf{f}(t') \cdot \mathbf{f}(t'') \rangle dt' dt'' \\ &= \frac{2\gamma kT}{m^2} e^{-t/\tau_B} \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^0 e^{t'+t''/\tau_B} \delta(t' - t'') dt' dt'' \end{aligned}$$

如果 $t > 0$, 则包含 δ 函数的积分成为

$$\int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^0 e^{(t'+t'')/\tau_B} \delta(t' - t'') dt' dt'' = \int_{-\infty}^0 e^{2t'/\tau_B} dt' = \frac{\tau_B}{2}$$

$$C_v(t) = \frac{kT}{m} e^{-t/\tau_B}$$

如果 $t < 0$, 则包含 δ 函数的积分成为

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^0 e^{(t'+t'')/\tau_B} \delta(t' - t'') dt' dt'' &= \int_{-\infty}^t e^{2t'/\tau_B} dt' \\ &= \frac{\tau_B}{2} e^{2t/\tau_B} \end{aligned}$$

$$C_v(t) = \frac{kT}{m} e^{t/\tau_B} = \frac{kT}{m} e^{-|t|/\tau_B}$$

综合以上结果, 得到

$$C_v(t) = \frac{kT}{m} e^{-|t|/\tau_B} \quad (11.2.10)$$

对速度再积分一次, 可求得粒子的位移矢量

$$\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0) = \int_0^t \mathbf{v}(t) dt \quad (11.2.11)$$

代入速度的表达式(11.2.7), 得到

$$\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0) = \int_0^t dt' \frac{e^{-t'/\tau_B}}{m} \int_{-\infty}^{t'} e^{t''/\tau_B} \mathbf{f}(t'') dt''$$

分部积分一次, 得到

$$\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0) = \frac{1}{\gamma} \int_0^t dt' \left(1 - e^{(t'-t)/\tau_B}\right) \mathbf{f}(t') + \frac{1}{\gamma} \left(1 - e^{-t/\tau_B}\right) \int_{-\infty}^0 e^{t'/\tau_B} \mathbf{f}(t') dt' \quad (11.2.12)$$

平均平方位移为

$$W(t) = \frac{1}{2d} \langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))^2 \rangle$$

把(11.2.12)代入, 得到

$$\begin{aligned} W(t) &= \frac{1}{2d\gamma^2} \int_0^t dt' dt'' \left(1 - e^{(t'-t)/\tau_B}\right) \left(1 - e^{(t''-t)/\tau_B}\right) \langle \mathbf{f}(t') \cdot \mathbf{f}(t'') \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2d\gamma^2} \left(1 - e^{-t/\tau_B}\right)^2 \int_{-\infty}^0 dt' dt'' e^{(t'+t'')/\tau_B} \langle \mathbf{f}(t') \cdot \mathbf{f}(t'') \rangle \\ &= \frac{kT}{\gamma} \int_0^t dt' \left(1 - e^{(t'-t)/\tau_B}\right)^2 + \frac{kT}{\gamma} \left(1 - e^{-t/\tau_B}\right)^2 \int_{-\infty}^0 dt' e^{2t'/\tau_B} \\ &= \frac{kT}{\gamma} [t - \tau_B (1 - e^{-t/\tau_B})] \end{aligned}$$

这个结果也可以直接利用速度的关联函数积分得到

$$W(t) = \frac{1}{2d} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \langle \mathbf{v}(t_1) \mathbf{v}(t_2) \rangle = \frac{1}{2} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 C_v(t_1 - t_2) \quad (11.2.13)$$

做代换 $t' = t_1 - t_2$, 通过分部积分, 可以得到

$$W(t) = \int_0^t dt' (t - t') C_v(t') \quad (11.2.14)$$

对于非稀薄系统, 这个结果也正确, 只是 $C_v(t)$ 不能简单的由(11.2.10)得到. 把(11.2.10)代入 (11.2.14), 简单计算得到

$$W(t) = D_0 t \left[1 - \frac{\tau_B}{t} (1 - e^{-t/\tau_B})\right] \rightarrow \begin{cases} \frac{kT}{2m} t^2, & t \ll \tau_B \\ D_0 t, & t \gg \tau_B \end{cases} \quad (11.2.15)$$

其中

$$D = \frac{kT}{\gamma} = \frac{kT}{6\pi\eta a} \quad (11.2.16)$$

胶体球的位移 $\Delta\mathbf{r}(t)$ 可以看成一个小高斯随机变量, 其概率密度函数为

$$P(\Delta\mathbf{r}, t) = \left(\frac{1}{4\pi W(t)}\right)^{d/2} \exp\left\{-\frac{(\Delta\mathbf{r})^2}{4W(t)}\right\} \quad (11.2.17)$$

使得

$$\langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle = \int d\Delta \mathbf{r} \Delta \mathbf{r}^2 P(\Delta \mathbf{r}, t) = 2dW(t) \quad (11.2.18)$$

扩散方程

简单计算可以验证, 概率密度函数满足扩散方程

$$\frac{\partial P(\Delta \mathbf{r}, t)}{\partial t} = D(t) \nabla^2 P(\Delta \mathbf{r}, t) \quad (11.2.19)$$

这里

$$D(t) = \frac{dW(t)}{dt} = D[1 - e^{-t/\tau_B}]$$

其初始条件为 $P(\Delta \mathbf{r}, 0) = \delta(\Delta \mathbf{r})$.

利用概率密度函数, 可以求得

$$\langle e^{-i\mathbf{q} \cdot \Delta \mathbf{r}} \rangle = S_s(\mathbf{q}, t) = \int d(\Delta \mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \Delta \mathbf{r}} P(\Delta \mathbf{r}, t) = e^{-q^2 W(t)} \quad (11.2.20)$$

这个平均值为自扩散的动态结构因子, 记为 $S_s(\mathbf{q}, t)$. 动态光散射是测量动态结构因子的比较重要的方法之一, 在动态光散射的时间尺度 ($\sim 10^{-6}$ s), $W(t) = Dt$, 概率密度函数的方程成为简单的扩散方程

$$\frac{\partial P(\Delta \mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 P(\Delta \mathbf{r}, t) \quad (11.2.21)$$

而

$$S_s(\mathbf{q}, t) = \int d(\Delta \mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \Delta \mathbf{r}} P(\Delta \mathbf{r}, t) = \exp\{-q^2 Dt\} \quad (11.2.22)$$

在统计意义上, 方程(11.2.22)与如下的过阻尼郎之万方程等价

$$\mathbf{v}(t) = \frac{1}{\gamma} \mathbf{f}(t) \quad (11.2.23)$$

$\mathbf{f}(t)$ 由(11.2.1)定义. 这个方程描述 $t \gg \tau_B$ 的情形.

为了帮助理解和澄清若干概念, 再取有限的初始时间, 例如初始时间 $t_0 = 0$, 重新做一遍这个题目. 由 (11.2.3), 在 $t_0 = 0$ 的条件下, 布朗粒子的速度是

$$\mathbf{v}(t) = \mathbf{v}_0 e^{-t/\tau_B} + \frac{e^{-t/\tau_B}}{m} \int_0^t e^{t'/\tau_B} \mathbf{f}(t') dt' \quad (11.2.24)$$

对上式积分一次, 得到

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0) &= \int_0^t dt \mathbf{v}(t) \\ &= \mathbf{v}_0 \tau_B (1 - e^{-t/\tau_B}) + \int_0^t dt'' \frac{e^{-t''/\tau_B}}{m} \int_0^{t''} e^{t'/\tau_B} \mathbf{f}(t') dt' \end{aligned}$$

对右边第二项做分布积分, 得到

$$\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0) = \mathbf{v}_0 \tau_B (1 - e^{-t/\tau_B}) + \frac{\tau_B}{m} \int_0^t \left(1 - e^{-(t-t')/\tau_B}\right) \mathbf{f}(t') dt' \quad (11.2.25)$$

速度平方的平均为

$$\begin{aligned}
 \langle v(t)^2 \rangle &= v_0^2 e^{-2t/\tau_B} + 2e^{-t/\tau_B} \frac{e^{-t/\tau_B}}{m} \int_0^t e^{t'/\tau_B} v_0 \cdot \langle f(t') \rangle dt' \\
 &\quad + \frac{e^{-2t/\tau_B}}{m^2} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 e^{(t_1+t_2)/\tau_B} \langle f(t_1) \cdot f(t_2) \rangle \\
 &= v_0^2 e^{-2t/\tau_B} + \frac{2dB}{m^2} e^{-2t/\tau_B} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 e^{(t_1+t_2)/\tau_B} \delta(t_1 - t_2) \\
 &= v_0^2 e^{-2t/\tau_B} + \frac{dB\tau_B}{m^2} (1 - e^{-2t/\tau_B})
 \end{aligned} \tag{11.2.26}$$

当 $t \gg \tau_B$ 时,

$$\langle v(t)^2 \rangle = \frac{dB\tau_B}{m^2} = \frac{dkT}{m}$$

由此得到

$$B = \frac{mkT}{\tau_B} = \gamma kT$$

这里, 把 v_0 看做是常量, 但是, 物理上, 系综中的每一个布朗轨迹的初始速度并不需要相同, 在处于平衡状态时, v_0^2 应该满足 Maxwell 分布, 式(11.2.26)中的 v_0^2 应代之以其系综平均值 $v_0^2 \rightarrow \frac{dkT}{m}$, 这样, 对于所有的 t , 都有 $\langle v(t)^2 \rangle = \frac{dkT}{m}$.

平均平方位移为

$$W(t) = \frac{1}{2d} \langle (r(t) - r(0))^2 \rangle$$

把(11.2.25)代入

$$\begin{aligned}
 W(t) &= \frac{1}{2d} v_0^2 \tau_B^2 (1 - e^{-t/\tau_B})^2 \\
 &\quad + \frac{kT}{\gamma} \int_0^t dt' (1 - e^{-(t-t')/\tau_B}) \int_0^t dt'' (1 - e^{-(t-t'')/\tau_B}) \delta(t' - t'')
 \end{aligned}$$

完成积分, 得到

$$W(t) = \frac{1}{2d} v_0^2 \tau_B^2 (1 - e^{-t/\tau_B})^2 + Dt \left(1 - \frac{3\tau_B}{2t} + \frac{2\tau_B}{t} e^{-t/\tau_B} - \frac{\tau_B}{2t} e^{-2t/\tau_B} \right) \tag{11.2.27}$$

当 $t \gg \tau_B$ 时, $W(t) \rightarrow Dt$; 当 $t \ll \tau_B$ 时, $W(t) = \frac{1}{2d} v_0^2 t^2$. 这两个极限情形都是合理的, 但(11.2.27)与(11.2.15)在形式上并不相同. 如前所述, 如果把 v_0^2 用 $\frac{dkT}{m}$ 取代, 则回到(11.2.15).

这样, 看到, 如果选择 $t_0 = -\infty$ 作为初始时刻, 而考察的是 $t > 0$ 的状况, 所以初始条件的影响已经消除, 得到的是平衡的结果. 如果选择 $t_0 = 0$ 作为初始时刻, 则对于初始速度的不同假定将得到短时情形下的不同结果, 但当 $t \gg \tau_B$ 时, 结果与初始条件无关.

11.3 随机过程和谱方法

布朗运动可以看成是一个随机过程. 设想在时间间隔 $[0, T]$ 之间研究布朗运动, 布朗粒子的轨迹为 $\mathbf{r}(t)$, 如果沿着时间做连续观测, 则得到 $\mathbf{r}(t)$, 如果 $[0, T]$ 分成子区间,

$$0 = t_0 < t_1 < t_2 \dots < t_n = T \quad (11.3.1)$$

在分立的时间点上观测, 则得到一系列的矢量

$$\mathbf{r}(t_0), \mathbf{r}(t_1), \mathbf{r}(t_2), \dots, \mathbf{r}(t_n)$$

这些矢量点可以看成是随机过程的样本点. 当 $n \rightarrow \infty$, 相邻的时间点无限靠近, 这些离散的点趋向连续的布朗轨道 $\mathbf{r}(t)$. 图11.3.1是一个一维情形的示意.

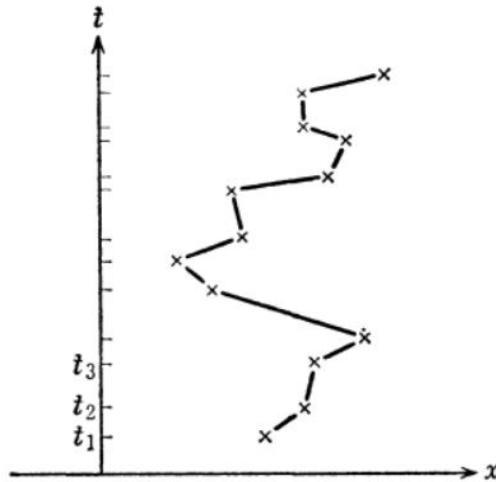


图 11.3.1: 布朗运动轨迹的取样

用 W_1 表示 t 时刻观察到 \mathbf{r} 的概率密度, 即

$$W_1(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \Pr \{ \mathbf{r}(t) \in d\mathbf{r} \} \quad (11.3.2)$$

这里 $d\mathbf{r}$ 是 \mathbf{r} 点的体积元, $\Pr \{ \dots \}$ 表示 \dots 的概率. 同样, 用 W_2 表示 t_1 时刻观察到 \mathbf{r}_1 , t_2 时刻观察到 \mathbf{r}_2 的概率密度

$$W_2(\mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}_2, t_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \Pr \{ \mathbf{r}(t_1) \in d\mathbf{r}_1, \mathbf{r}(t_2) \in d\mathbf{r}_2 \} \quad (11.3.3)$$

类似地, 用 W_n 表示 t_1 时刻观察到 \mathbf{r}_1 , t_2 时刻观察到 \mathbf{r}_2 , \dots , t_n 时刻观察到 \mathbf{r}_n 的概率密度

$$W_n(\mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}_2, t_2; \dots; \mathbf{r}_n, t_n) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_n = \Pr \{ \mathbf{r}(t_j) \in d\mathbf{r}_j, j = 1, 2, \dots, n \} \quad (11.3.4)$$

从上述定义,可以得到若干其他概率,其中特别重要的是转移概率,定义为当布朗粒子在 t_0 时位于 \mathbf{r}_0 的条件下,在 t_1 位于 \mathbf{r}_1 处体积元 $d\mathbf{r}_1$ 内的概率.记为 $P(\mathbf{r}_1 t_1 | \mathbf{r}_0, t_0) d\mathbf{r}_1$

$$P(\mathbf{r}_1 t_1 | \mathbf{r}_0, t_0) d\mathbf{r}_1 = \frac{W_2(\mathbf{r}_0, t_0; \mathbf{r}_1 t_1) d\mathbf{r}_1}{W_1(\mathbf{r}_0, t_0)} \quad (11.3.5)$$

两点的转移概率是最常用的,但也可以定义更一般的转移概率,例如, n 点转移概率定义为当布朗粒子在 t_0 时位于 \mathbf{r}_0 的条件下,在 t_1 位于 \mathbf{r}_1 处体积元 $d\mathbf{r}_1$ 内,在 t_2 位于 \mathbf{r}_2 处体积元 $d\mathbf{r}_2$ 内, ..., 在 t_n 位于 \mathbf{r}_n 处体积元 $d\mathbf{r}_n$ 内的概率

$$P(\mathbf{r}_1 t_1; \mathbf{r}_2, t_2; \cdots; \mathbf{r}_n t_n | \mathbf{r}_0, t_0) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_n = \frac{W_n(\mathbf{r}_0, t_0; \mathbf{r}_1 t_1 \cdots; \mathbf{r}_n t_n) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_n}{W_1(\mathbf{r}_0, t_0)} \quad (11.3.6)$$

11.4 谱方法求解

郎之万方程也可以用谱方法研究,定义速度的傅里叶变换对为

$$\begin{aligned} \mathbf{v}(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \mathbf{v}[\omega] e^{-i\omega t} \\ \mathbf{v}[\omega] &= \int_{-\infty}^{\infty} dt \mathbf{v}(t) e^{i\omega t} \end{aligned} \quad (11.4.1)$$

$\mathbf{v}(t)$ 是实数, $\mathbf{v}[\omega]^* = \mathbf{v}[-\omega]$.

这里,用相同的符号,不同的括号表示一对傅里叶变换,例如 $\mathbf{v}[\omega]$ 表示 $\mathbf{v}(t)$ 的傅里叶变换.把郎之万方程变换到傅里叶空间,有

$$-i\omega M \mathbf{v}[\omega] = -\gamma \mathbf{v}[\omega] + \mathbf{f}[\omega] \quad (11.4.2)$$

解得

$$\mathbf{v}[\omega] = \frac{\mathbf{f}[\omega]}{-i\omega m + \gamma} \quad (11.4.3)$$

由随机力满足的两个条件,得到

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{f}[\omega] \rangle &= 0 \\ \langle \mathbf{f}[\omega] \cdot \mathbf{f}[\omega'] \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dt dt' \langle \mathbf{f}(t) \cdot \mathbf{f}(t') \rangle e^{i\omega t + i\omega' t'} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dt dt' 2dB \delta(t - t') e^{i\omega t + i\omega' t'} \\ &= 2dB \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(\omega + \omega')t} \\ &= 4\pi dB \delta(\omega + \omega') = I_{\mathbf{f}}[\omega] \delta(\omega + \omega') \end{aligned} \quad (11.4.4)$$

这里, $I_f[\omega] = 4\pi dB$ 定义为随机力 $f(t)$ 的谱强度.

$$\langle \mathbf{v}(t)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{d\omega'}{2\pi} \langle \mathbf{v}[\omega] \cdot \mathbf{v}[\omega'] \rangle e^{-i(\omega+\omega')t}$$

利用(11.4.3), 注意到 $\delta(\omega + \omega')$

$$\langle \mathbf{v}[\omega] \cdot \mathbf{v}[\omega'] \rangle = \frac{I_f \delta(\omega + \omega')}{|i\omega m + \gamma|^2} = \frac{4\pi dB \delta(\omega + \omega')}{|i\omega m + \gamma|^2} \quad (11.4.5)$$

于是

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{v}(t)^2 \rangle &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{4\pi dB}{\omega^2 m^2 + \gamma^2} \\ &= \frac{2dB}{m^2} \int \frac{d\omega}{2\pi} \frac{1}{\omega^2 + \frac{\gamma^2}{m^2}} \\ &= \frac{dB}{m\gamma} \end{aligned} \quad (11.4.6)$$

由能量均分原理, $\langle \mathbf{v}(t)^2 \rangle = \frac{dkT}{m}$, 定出,

$$B = \gamma kT \quad (11.4.7)$$

于是, (11.4.5) 成为

$$\langle \mathbf{v}[\omega] \cdot \mathbf{v}[\omega'] \rangle = \frac{4\pi dkT}{m} \frac{\frac{\gamma}{m} \delta(\omega + \omega')}{\omega^2 + \left(\frac{\gamma}{m}\right)^2} = 2\pi dC[\omega] \delta(\omega + \omega') \quad (11.4.8)$$

其中,

$$C[\omega] = \frac{kT}{m} \frac{2\frac{\gamma}{m}}{\omega^2 + \left(\frac{\gamma}{m}\right)^2} \quad (11.4.9)$$

速度的相关函数是

$$C(t) = \frac{1}{d} \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^2 \frac{1}{d} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega d\omega' \langle \mathbf{v}[\omega] \cdot \mathbf{v}[\omega'] \rangle e^{i\omega t}$$

即

$$C(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} C[\omega] e^{-i\omega t} \quad (11.4.10)$$

由此可以看出, $C[\omega]$ 就是 $C(t)$ 的傅里叶变换. 代入(11.4.8) 得到

$$C(t) = \frac{2\gamma kT}{m^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{e^{-i\omega t}}{\omega^2 + \frac{\gamma^2}{m^2}} = \frac{kT}{m} \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left[\frac{e^{-i\omega t}}{\omega - i\frac{\gamma}{m}} - \frac{e^{-i\omega t}}{\omega + i\frac{\gamma}{m}} \right]$$

如果 $t > 0$, 则补上下半平面的一个半圆回路 (沿该回路的积分在回路半径趋于无穷大时为 0), 第二项在下半平面有极点 $\omega = -i\frac{\gamma}{m}$, 利用留数定理, 求得积分为

$$2\pi i e^{-\gamma/m t} = 2\pi i e^{-t/\tau_B} \quad (11.4.11)$$

其中 $\tau_B = \frac{m}{\gamma}$. 第一项在下半平面解析, 积分为 0. 当 $t < 0$ 时, 在上半平面补一个半圆构成回路, 由留数定理求得第一项的积分为

$$2\pi i e^{\gamma/mt} = 2\pi i e^{t/\tau_B} \quad (11.4.12)$$

第二项在下半平面解析, 积分为 0. 综合上述结果得到

$$C(t) = \frac{kT}{m} e^{-|t|/\tau_B} \quad (11.4.13)$$

这就是前面已经得到的结果, 由 $C(t)$, 并利用公式(11.2.14), 就能得到均方位移 $W(t)$.

作为谱方法的应用, 再看两个例子.

例题: 电路中的噪声.

例题: 一维阻尼振子的涨落.

11.5 福克-普朗克方程

11.6 线性响应理论, 时间相关函数和输运系数

考虑两个物理量在不同时间的如下平均值:

$$C_{AB}(t, t') = \langle A(t)B(t') \rangle.$$

其中的平均是系综平均. 这样定义的函数 $C_{AB}(t, t')$ 为时间相关函数. 对于平衡系统, 时间相关函数仅仅是时间差的函数, 可写为

$$C_{AB}(t) = \langle A(t)B(0) \rangle.$$

第 i 个粒子的速度时间相关函数是一个例子

$$C_{vv}(t) = \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle.$$

输运系数定义为系统对于外界扰动的响应, 例如, 扩散系数联系粒子流和密度梯度, 而剪切粘性则联系剪切应力与速度的梯度. 在哈密顿量中引入这些扰动, 则这些扰动对于分布函数的影响可以计算. 一般而言, 扰动的引入产生一个与时间有关的非平衡分布 $P_{eq} + \delta P(t)$, 这样, 任何平均值均可以用这个非平衡分布计算. 如果仅仅保留到扰动的一阶项, 通过比较扰动的效果和宏观输运方程, 可以获得输运系数的公式. 这通常是如下形式的, 对于平衡系综进行平均的时间相关函数的积分.

$$\gamma = \int_0^\infty dt \langle \dot{A}(t) \dot{A}(0) \rangle$$

这里, γ 是输运系数, A 是出现在扰动哈密顿中的一个物理量. 同时, 也有一个与此量联系的爱因斯坦关系

$$\langle (A(t) - A(0))^2 \rangle = 2\gamma t$$

这个关系在 $t \gg \tau$ 时成立, τ 为 A 的关联时间.

例如, 扩散系数由下式给出

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty dt \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle$$

对应的爱因斯坦关系是

$$\frac{1}{3} \langle (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2 \rangle = 2Dt.$$

这里 $\mathbf{r}_i(t)$ 和 $\mathbf{v}_i(t)$ 是第 i 个粒子的位置和速度矢量.

剪切粘度 η 由下式给出

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty dt \langle P_{\alpha\beta}(t) P_{\alpha\beta}(0) \rangle$$

或

$$\frac{V}{k_B T} \langle Q_{\alpha\beta}(t) Q_{\alpha\beta}(0) \rangle = 2\eta t.$$

这里

$$P_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \sum_i \left(\frac{p_{i\alpha} p_{i\beta}}{m_i} + r_{i\alpha} f_{i\beta} \right)$$

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \sum_i r_{i\alpha} p_{i\beta}.$$

$P_{\alpha\beta}$ 的负值通常称为应力张量.

11.7 输运系数及其计算

11.8 习题

1. 求解郎之万方程, 计算布朗粒子在长时间下位移平方的平均值. (可以对三维情形求解, 或者对一维情形求解).
2. 设想由半径为 a 的硬球分子构成气体, 试通过简单的物理论证, 得到平均自由程应为

$$l = \frac{1}{n\sigma}$$

这里, n 是气体分子的数密度, $\sigma = \pi a^2$ 为分子的截面积. (较为精确的计算结果与上式差一个数量级为 1 的系数). 利用这个平均自由程, 以及平均分子速度大约为

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{kT}{m}}$$

给出扩散系数, 热导率和粘滞系数的以温度和 σ 表示的结果. 注意粘滞系数与密度无关, 这是有点出乎意料的结果. 这个结论的实验证实曾经是存在分子的一个有力的支持.

第十二章 习题解答

12.1 第一章习题解答

1. 分别对于一维, 二维和三维无限深方势阱, 求出其前几个 (5-10 个) 能级的简并度 (即相同能级对应的状态数) 和能量态密度.

解: 一维: 能级

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$

简并度为 1, 即无简并.

二维: 能级

$$E_{n_x, n_y} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2)$$

前几个能级和简并度:

$$\left(\frac{2mEL^2}{\pi^2 \hbar^2}, g \right) : (2 = 1^2 + 1^2, 1); (5 = 1^2 + 2^2, 2); (8 = 2^2 + 2^2, 1); (10 = 1^2 + 3^2, 2);$$
$$(13 = 2^2 + 3^2, 2); (17 = 1^2 + 4^2, 2); (18 = 3^2 + 3^2, 1); (20 = 2^2 + 4^2, 2); \dots$$

三维: 能级

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

前几个能级和简并度:

$$\left(\frac{2mEL^2}{\pi^2 \hbar^2}, g \right) : (3 = 1^2 + 1^2 + 1^2, 1); (6 = 1^2 + 1^2 + 2^2, 3);$$
$$(9 = 1^2 + 2^2 + 2^2, 3); (11 = 1^2 + 1^2 + 3^2, 3); (12 = 2^2 + 2^2 + 2^2, 1);$$
$$(14 = 1^2 + 2^2 + 3^2, 6); (17 = 2^2 + 2^2 + 3^2, 3); (18 = 1^2 + 1^2 + 4^2, 3);$$
$$(19 = 1^2 + 3^2 + 3^2, 3); (21 = 1^2 + 2^2 + 4^2, 6); (22 = 2^2 + 3^2 + 3^2, 3); \dots$$

一维态密度

$$k = \frac{\pi}{L}n, \quad E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad k = \frac{\sqrt{2mE_k}}{\hbar}, \quad dE = \frac{\hbar^2}{m}kdk$$

$$d\mu = ((k + dk) - k) \frac{L}{\pi} = \frac{L}{\pi} dk$$

$$D(E) = \frac{d\mu}{dE} = \frac{mL}{\pi \hbar^2 k} = \frac{mL}{\pi \hbar \sqrt{2mE}}$$

二维态密度

$$\mathbf{k} = \frac{\pi}{L}(n_x, n_y), \quad E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad k = \frac{\sqrt{2mE_k}}{\hbar}, \quad dE = \frac{\hbar^2}{m} k dk$$

$$d\mu = \frac{1}{4} \pi ((k + dk)^2 - k^2) \frac{L^2}{\pi^2} = \frac{L^2}{2\pi} k dk$$

$$D(E) = \frac{d\mu}{dE} = \frac{mL^2}{2\pi \hbar^2}$$

三维态密度

$$\mathbf{k} = \frac{\pi}{L}(n_x, n_y, n_z), \quad E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad k = \frac{\sqrt{2mE_k}}{\hbar}, \quad dE = \frac{\hbar^2}{m} k dk$$

$$d\mu = \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi ((k + dk)^3 - k^3) \frac{L^3}{\pi^3} = \frac{L^3}{2\pi^2} k^2 dk$$

$$D(E) = \frac{d\mu}{dE} = \frac{mL^3}{2\pi^2 \hbar^2} k = \frac{L^3 m \sqrt{2mE}}{2\pi^2 \hbar^3}$$

2. 分别利用固定边界条件和周期性边界条件计算一维、二维和三维单粒子处于硬盒子内运动时的态密度.

解： 固定边界条件：

一维态密度

$$k = \frac{\pi}{L} n, \quad \varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad k = \frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{\hbar}, \quad d\varepsilon = \frac{\hbar^2}{m} k dk$$

$$d\mu = ((k + dk) - k) \frac{L}{\pi} = \frac{L}{\pi} dk$$

$$D(\varepsilon) = \frac{d\mu}{d\varepsilon} = \frac{mL}{\pi \hbar^2 k} = \frac{mL}{\pi \hbar \sqrt{2m\varepsilon}} = \frac{L}{\hbar} \sqrt{\frac{2m}{\varepsilon}}$$

二维态密度

$$\mathbf{k} = \frac{\pi}{L}(n_x, n_y), \quad \varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad k = \frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{\hbar}, \quad d\varepsilon = \frac{\hbar^2}{m} k dk$$

$$d\mu = \frac{1}{4} \pi ((k + dk)^2 - k^2) \frac{L^2}{\pi^2} = \frac{L^2}{2\pi} k dk$$

$$D(\varepsilon) = \frac{d\mu}{d\varepsilon} = \frac{mL^2}{2\pi \hbar^2} = \frac{L^2}{\hbar^2} 2\pi m$$

三维态密度

$$\mathbf{k} = \frac{\pi}{L}(n_x, n_y, n_z), \quad \varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad k = \frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{\hbar}, \quad d\varepsilon = \frac{\hbar^2}{m} k dk$$

$$d\mu = \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi ((k + dk)^3 - k^3) \frac{L^3}{\pi^3} = \frac{L^3}{2\pi^2} k^2 dk$$

$$D(\varepsilon) = \frac{d\mu}{d\varepsilon} = \frac{mL^3}{2\pi^2 \hbar^2} k = \frac{L^3 m \sqrt{2m\varepsilon}}{2\pi^2 \hbar^3} = \frac{L^3}{h^3} 2\pi (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}$$

周期性边界条件:

一维态密度

$$k = \frac{2\pi}{L} n, \quad \varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad k = \frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{\hbar}, \quad d\varepsilon = \frac{\hbar^2}{m} k dk$$

$$d\mu = 2((k + dk) - k) \frac{L}{2\pi} = \frac{L}{\pi} dk$$

$$D(\varepsilon) = \frac{d\mu}{d\varepsilon} = \frac{mL}{\pi \hbar^2 k} = \frac{mL}{\pi \hbar \sqrt{2m\varepsilon}} = \frac{L}{h} \sqrt{\frac{2m}{\varepsilon}}$$

二维态密度

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y), \quad \varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad k = \frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{\hbar}, \quad d\varepsilon = \frac{\hbar^2}{m} k dk$$

$$d\mu = \pi((k + dk)^2 - k^2) \frac{L^2}{(2\pi)^2} = \frac{L^2}{2\pi} k dk$$

$$D(\varepsilon) = \frac{d\mu}{d\varepsilon} = \frac{mL^2}{2\pi \hbar^2} = \frac{L^2}{h^2} 2\pi m$$

三维态密度

$$\mathbf{k} = \frac{\pi}{L}(n_x, n_y, n_z), \quad \varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad k = \frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{\hbar}, \quad d\varepsilon = \frac{\hbar^2}{m} k dk$$

$$d\mu = \frac{4}{3} \pi ((k + dk)^3 - k^3) \frac{L^3}{(2\pi)^3} = \frac{L^3}{2\pi^2} k^2 dk$$

$$D(\varepsilon) = \frac{d\mu}{d\varepsilon} = \frac{mL^3}{2\pi^2 \hbar^2} k = \frac{L^3 m \sqrt{2m\varepsilon}}{2\pi^2 \hbar^3} = \frac{L^3}{h^3} 2\pi (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}$$

3. 一维简谐振子的能级为

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

试由此计算其态密度.

解: 能级间距为 $\hbar\omega$, 没有简并. 于是, 在 $d\varepsilon$ 区间内的状态数为

$$d\mu = \frac{d\varepsilon}{\hbar\omega}$$

态密度为

$$D(\varepsilon) = \frac{1}{\hbar\omega}$$

4. 光子的能量和波矢 \mathbf{k} 之间的关系为 $\varepsilon = \hbar ck$, 这里 \hbar 是普朗克常数, c 为光速. 计算光子处于体积 $V = L^3$ 内时的态密度.

解:

$$d\mu = 4\pi k^2 dk \frac{L^3}{(2\pi)^3} = \frac{L^3}{2\pi^2} k^2 dk = \frac{L^3}{2\pi^2} \frac{1}{c^3 \hbar^3} \varepsilon^2 d\varepsilon$$

$$D(\varepsilon) = \frac{d\mu}{d\varepsilon} = \frac{4\pi L^3}{c^3 \hbar^3} \varepsilon^2$$

5. 相对论粒子的能量和动量的关系是

$$\varepsilon = \sqrt{m^2 c^4 + c^2 p^2}$$

若粒子处于 $V = L^3$ 的盒子内, 由周期性边界条件, 动量可取值

$$\mathbf{p} = \frac{\hbar 2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z)$$

计算相对论粒子的态密度. 试讨论非相对论极限 ($p \ll mc$) 和极端相对论极限 ($p \gg mc$) 的结果.

解: 记

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$$

$$d\mu = 4\pi k^2 dk \frac{L^3}{(2\pi)^3} = \frac{L^3}{2\pi^2} k^2 dk$$

$$\varepsilon = \sqrt{m^2 c^4 + c^2 \hbar^2 k^2}$$

解出 k^2 ,

$$k^2 = \frac{1}{c^2 \hbar^2} (\varepsilon^2 - m^2 c^4)$$

$$dk = \frac{1}{c\hbar} \frac{\varepsilon d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 - m^2 c^4}}$$

$$\begin{aligned} D(\varepsilon) &= \frac{d\mu}{d\varepsilon} \\ &= \frac{L^3}{2\pi^2} \frac{1}{c^3 \hbar^3} (\varepsilon^2 - m^2 c^4) \frac{\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 - m^2 c^4}} = \frac{4\pi V}{c^3 \hbar^3} \sqrt{\varepsilon^2 - m^2 c^4} \varepsilon \end{aligned}$$

上式的一个常用的写法是

$$D(\varepsilon) = \frac{4\pi V}{c^2 \hbar^3} \varepsilon p$$

当 $m \rightarrow 0$ 时, $\varepsilon \rightarrow cp$

$$D(\varepsilon) = \frac{4\pi V}{c^3 \hbar^3} \varepsilon^2$$

当 $p \ll mc$ 时, 定义动能 $\varepsilon_k = \varepsilon - mc^2$, 在 $p \ll mc$ 时, 动能 $\varepsilon_k \ll \varepsilon$

$$\sqrt{\varepsilon^2 - m^2 c^4} = \sqrt{(\varepsilon - mc^2)(\varepsilon + mc^2)} \rightarrow \sqrt{\varepsilon_k} \sqrt{2m} c$$

$$\varepsilon \rightarrow mc^2$$

$$D(\varepsilon) = \frac{V}{\hbar^3} 2\pi (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon_k}$$

6. 解定态薛定谔方程, 三维简谐振子的能级为

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2} \right) \hbar \omega, \quad n_x = 0, 1, 2, \dots; n_y = 0, 1, 2, \dots; n_z = 0, 1, 2, \dots$$

试求出前几个能级的简并度和其态密度.

解: 状态由 (n_x, n_y, n_z) 标志, 令

$$N = n_x + n_y + n_z$$

则能量为

$$E = \left(N + \frac{3}{2} \right) \hbar \omega$$

能量小于 E 的状态数是由原点和每个坐标轴上截距为 N 构成的四面体的体积, 即

$$\mu = \frac{1}{6} N^3$$

$$d\mu = \frac{1}{2} N^2 dN = \frac{1}{2} \frac{1}{\hbar \omega} \left(\frac{E}{\hbar \omega} - \frac{3}{2} \right)^2 dE$$

$$D(E) = \frac{1}{2\hbar \omega} \left(\frac{E}{\hbar \omega} - \frac{3}{2} \right)^2 = \frac{1}{2\hbar^3 \omega^3} E^2$$

上式最后一个等式考虑到从求和转到积分时, 有 $\hbar \omega \ll E$ (否则, 就不能变为积分)

更一般的方法是用准经典方法

$$D(E) = \frac{1}{h^3} \int \delta(E - H) d^3 p d^3 r$$

做变换 $\mathbf{r}' = \sqrt{\frac{1}{2} m \omega} \mathbf{r}$, $\mathbf{p}' = \frac{\mathbf{p}}{\sqrt{2m}}$, 上式成为

$$D(E) = \frac{1}{h^3} \frac{2^3}{\omega^3} \int \delta(\varepsilon - (p'^2 + x'^2)) d^3 p' d^3 r' = (4\pi)^2 \frac{1}{h^3} \frac{2^3}{\omega^3} \int \delta(\varepsilon - (p'^2 + x'^2)) p'^2 x'^2 dp' dx'$$

再做变换: $r' = x \cos \theta$, $p' = x \sin \theta$

$$\begin{aligned} D(E) &= (4\pi)^2 \frac{1}{h^3} \frac{2^3}{\omega^3} \int \delta(\varepsilon - x^2) x^4 \cos^2 \theta \sin^2 \theta x dx d\theta \\ &= \frac{1}{8} \frac{(2\pi)^3}{h^3 \omega^3} \int \delta(\varepsilon - x^2) x^4 \frac{1}{2} dx^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \theta \sin^2 \theta d\theta \\ &= \frac{1}{2h^3 \omega^3} E^2 \end{aligned}$$

注意 $p' \geq 0$, $r' \geq 0$, 所以变到极坐标后, 对 θ 的积分限是 $[0, \frac{\pi}{2}]$.

7. 对于宏观系统, 可以取系统为体积 $V = L^3$ 的立方体, 则单粒子态可以用 $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$ 来标志.

(1), 试证明, 对于单粒子态的求和可以写成积分形式

$$\sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k f(\mathbf{k})$$

解: 分立的 \mathbf{k} , 在 \mathbf{k} 空间均匀分布, 每个点代表一个状态, 每个点对应的体积是: $(\frac{2\pi}{L})^3$. 考虑一个体积元 d^3k , 其中包含的状态数为 $\frac{L^3}{(2\pi)^3} d^3k$, 于是

$$\sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = \frac{L^3}{(2\pi)^3} \int d^3k f(\mathbf{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k f(\mathbf{k})$$

(2), 若单粒子能级为 $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, 且 $f(\mathbf{k}) = f(k)$ 只于 k 的大小有关, 则上述积分可以进一步简化为对能量的积分 $\int D(\varepsilon) d\varepsilon f(\varepsilon)$, 试计算态密度 $D(\varepsilon)$.

解:

$$\frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k f(\mathbf{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int k^2 dk f(k)$$

由 $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, $d\varepsilon = \frac{\hbar^2 k}{m} dk = \hbar \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} dk$. 得到

$$dk = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}} d\varepsilon$$

而 $k^2 = \frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}$.

$$\frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int k^2 dk f(k) = \int \frac{Vm\sqrt{2m\varepsilon}}{2\pi^2 \hbar^3} d\varepsilon f(\varepsilon)$$

于是

$$D(\varepsilon) = \frac{Vm\sqrt{2m\varepsilon}}{2\pi^2 \hbar^3}$$

(3), 在极端相对论情形下, 单粒子能级 $\epsilon = \hbar ck$, 其中 c 为光速, 请重复 2 的计算.

解:

$$\frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k f(\mathbf{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int k^2 dk f(k)$$

由 $\epsilon = \hbar ck$, $d\epsilon = \hbar c dk$. 得到

$$dk = \frac{1}{\hbar c} d\epsilon$$

而 $k^2 = \frac{\epsilon^2}{\hbar^2 c^2}$.

$$\frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int k^2 dk f(k) = \int \frac{V \epsilon^2}{2\pi^2 \hbar^3 c^3} d\epsilon f(\epsilon)$$

于是

$$D(\epsilon) = \frac{V \epsilon^2}{2\pi^2 \hbar^3 c^3}$$

8. 在对粒子做经典描述时, 认为粒子的状态由 (\mathbf{r}, \mathbf{p}) 给定, 考虑到量子修正, 可以认为一个状态占据相空间的 h^3 体积, 这里 h 是普朗克常量, 于是, 相空间一个体积元 $d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p}$ 中包含的状态数为

$$d\mu = \frac{d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p}}{h^3}$$

设系统的哈密顿量为 $H(\mathbf{r}, \mathbf{p})$, 试证明态密度 $D(\epsilon)$ 可以写为

$$D(\epsilon) = \frac{d\mu}{d\epsilon} = \frac{1}{h^3} \int \delta(\epsilon - H(\mathbf{r}, \mathbf{p})) d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p}$$

利用这个公式, 试计算相对论粒子的态密度. (相对论粒子的哈密顿量 $H = \sqrt{c^2 p^2 + m^2 c^4}$), 这里 c 为光速, m 是粒子的质量. 分别给出极端相对论极限 ($m \rightarrow 0$) 和非相对论极限 ($p \ll mc$) 情形下的极限结果.

解: 定义阶跃函数 $\theta(x)$ 如下

$$\theta(x) = \begin{cases} 1, & x > 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases}$$

则

$$\delta(x) = \frac{d\theta(x)}{dx}$$

利用 θ 函数, 能量小于 ϵ 的总的状态数 $\mu(\epsilon)$ 为

$$\mu(\epsilon) = \frac{1}{h^3} \int \theta(\epsilon - H(\mathbf{r}, \mathbf{p})) d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p}$$

而态密度 $D(\varepsilon)$ 是上面 $\mu(\varepsilon)$ 对能量的导数

$$D(\varepsilon) = \frac{d\mu}{d\varepsilon} = \frac{1}{h^3} \int \delta(\varepsilon - H(\mathbf{r}, \mathbf{p})) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p}$$

对于相对论粒子, 把 $H = \sqrt{c^2 p^2 + m^2 c^4}$ 代入态密度的公式

$$\begin{aligned} D(\varepsilon) &= \frac{1}{h^3} \int \delta(\varepsilon - \sqrt{c^2 p^2 + m^2 c^4}) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p} \\ &= \frac{4\pi V}{h^3} \int \delta(\varepsilon - \sqrt{c^2 p^2 + m^2 c^4}) p^2 dp \\ &= \frac{4\pi V}{c^3 h^3} \int \delta(\varepsilon - p') \sqrt{p'^2 - m^2 c^4} p' dp' \\ &= \frac{4\pi V}{c^3 h^3} \sqrt{\varepsilon^2 - m^2 c^4} \varepsilon \end{aligned}$$

上式的一个常用的写法是

$$D(\varepsilon) = \frac{4\pi V}{c^2 h^3} \varepsilon p$$

当 $m \rightarrow 0$ 时, $\varepsilon \rightarrow cp$

$$D(\varepsilon) = \frac{4\pi V}{c^3 h^3} \varepsilon^2$$

当 $p \ll mc$ 时, 定义动能 $\varepsilon_k = \varepsilon - mc^2$, 在 $p \ll mc$ 时, 动能 $\varepsilon_k \ll \varepsilon$

$$\sqrt{\varepsilon^2 - m^2 c^4} = \sqrt{(\varepsilon - mc^2)(\varepsilon + mc^2)} \rightarrow \sqrt{\varepsilon_k} \sqrt{2m} c$$

$$\varepsilon \rightarrow mc^2$$

$$D(\varepsilon) = \frac{4\pi V}{h^3} m \sqrt{2m} \sqrt{\varepsilon_k}$$

9. 证明如下积分公式

$$I_n \equiv \int_0^\infty x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdots (2n-1)}{2^{n+1} a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$I_0 = \int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

解: 先计算 I_0

$$I_0 = \int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty e^{-ax^2} dx$$

$$I_0^2 = \frac{1}{4} \left(\int_{-\infty}^\infty e^{-ax^2} dx \right)^2 = \frac{1}{4} \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty e^{-a(x^2+y^2)} dx dy$$

变换到极坐标

$$I_0^2 = \frac{1}{4} 2\pi \int_0^\infty e^{-ar^2} r dr = \frac{1}{4} \frac{\pi}{a}$$

$$I_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$I_1 = -\frac{d}{da} I_0 = \frac{1}{2} \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

... ..

$$I_n = (-1)^n \frac{d^n}{da^n} I_0 = \frac{1}{2} \frac{1}{2a} \frac{3}{2a} \cdots \frac{(2n-1)}{2a} \sqrt{\frac{\pi}{a}} = \frac{1 \cdot 3 \cdots (2n-1)}{2^{n+1} a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

10. 计算如下积分

$$\int_0^{\infty} \frac{x}{e^x + 1} dx$$

解: 这类积分应该有多种计算方法, 这里给出的是通过凑傅里叶级数的方法, 简单直观.

先计算两个积分

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} x^n e^{-mx} dx &= \frac{1}{m^{n+1}} \int_0^{\infty} x^n e^{-x} dx = \frac{n!}{m^{n+1}} \\ \int_{-\pi}^{\pi} x^2 \cos(mx) dx &= \frac{1}{m} \int_{-\pi}^{\pi} x^2 d \sin(mx) \\ &= \frac{1}{m} x^2 \sin(mx) \Big|_{-\pi}^{\pi} - \frac{2}{m} \int_{-\pi}^{\pi} x \sin(mx) dx \\ &= \frac{2}{m^2} \int_{-\pi}^{\pi} x d \cos(mx) \\ &= \frac{2}{m^2} x \cos(mx) \Big|_{-\pi}^{\pi} - \frac{2}{m^2} \int_{-\pi}^{\pi} \cos(mx) dx \\ &= (-1)^m \frac{4\pi}{m^2} \end{aligned}$$

同样, 经分布积分, 可以求得

$$\int_{-\pi}^{\pi} x^4 \cos(mx) dx = (-1)^m \left(\frac{8\pi^3}{m^2} - \frac{48\pi}{m^4} \right)$$

现在计算所需积分

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \frac{x}{e^x + 1} dx &= \int_0^{\infty} \frac{x e^{-x}}{1 + e^{-x}} dx = \sum_{m=0}^{\infty} \int_0^{\infty} x (-1)^m e^{-(m+1)x} dx \\ &= \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m-1}}{m^2} \end{aligned}$$

考虑定义在 $(-\pi, \pi)$ 上的函数 x^2 , 做周期延拓, 并做其傅里叶级数展开

$$a_0 = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} x^2 dx = \frac{2}{3}\pi$$

$$a_m = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} x^2 \cos(mx) dx = (-1)^m \frac{4}{m^2}$$

$$x^2 = \frac{\pi^2}{3} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m 4}{m^2} \cos(mx)$$

令 $x = 0$ 得:

$$0 = \frac{\pi^2}{3} + 4 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^2}$$

即

$$\sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m-1}}{m^2} = \frac{\pi^2}{12}$$

于是

$$\int_0^{\infty} \frac{x}{e^x + 1} dx = \frac{\pi^2}{12}$$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

解:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx &= \int_0^{\infty} \frac{x^3 e^{-x}}{1 - e^{-x}} dx = \sum_{m=0}^{\infty} \int_0^{\infty} x^3 e^{-(m+1)x} dx \\ &= \sum_{m=1}^{\infty} \frac{6}{m^4} \end{aligned}$$

考虑定义在 $(-\pi, \pi)$ 上的函数 $x^4 - 2\pi^2 x^2$, 做周期延拓, 并做其傅里叶级数展开

$$a_0 = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} (x^4 - 2\pi^2 x^2) dx = -\frac{14}{15}\pi^4$$

$$a_m = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} (x^4 - 2\pi^2 x^2) \cos(mx) dx = -(-1)^m \frac{48}{m^4}$$

$$x^4 - 2\pi^2 x^2 = -\frac{7\pi^4}{15} - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m 48}{m^4} \cos(mx)$$

令 $x = \pi$ 得到

$$-\pi^4 = -\frac{7\pi^4}{15} - 48 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^4}$$

即

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = 6 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^4} = \frac{1}{8} \left(\pi^4 - \frac{7\pi^4}{15} \right) = \frac{\pi^4}{15}$$

11. 给出如下积分的结果

$$\int_{\sum_{i=1}^n x_i^2 \leq 1} dx_1 dx_2 \cdots dx_n$$

并对 $n = 1, 2, 3$ 验证其正确性.

解: 这个积分是半径为 1 的 n 维球的体积, 可以写为

$$\int_{\sum_{i=1}^n x_i^2 \leq 1} dx_1 dx_2 \cdots dx_n = \int_0^1 S_n(r) dr = \Omega_n \int_0^1 r^{n-1} dr = \frac{\Omega_n}{n}$$

其中 $S_n(r)$ 是半径为 r 的 n 维球的面积, Ω_n 是 n 维立体角, 待求. 一种计算技巧是考虑如下积分

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 dx_2 \cdots dx_n e^{-(x_1^2 + x_2^2 + \cdots + x_n^2)} = \Omega_n \int_0^{\infty} r^{n-1} e^{-r^2} dr = \Omega_n \frac{1}{2} \int_0^{\infty} z^{n/2-1} e^{-z} dz = \frac{\Omega_n}{2} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right)$$

利用

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$$

上式左边为 $\pi^{n/2}$, 右边为 $\frac{\Omega_n}{2} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right)$.

$$\pi^{n/2} = \frac{\Omega_n}{2} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right)$$

$$\Omega_n = \frac{2\pi^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}$$

即

$$\int_{\sum_{i=1}^n x_i^2 \leq 1} dx_1 dx_2 \cdots dx_n = \frac{2\pi^{n/2}}{n\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}$$

$n = 1$ 时, $\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$, $\Omega_1 = \frac{2\pi^{1/2}}{\pi^{1/2}} = 2$.

$$\int_{x_1^2 \leq 1} dx_1 = \int_{-1}^1 dx_1 = 2 = \Omega_1$$

$n = 2$ 时, $\Omega_2 = \frac{2\pi}{1} = 2\pi$

$$\int_{x_1^2 + x_2^2 \leq 1} dx_1 dx_2 = \pi = \frac{\Omega_2}{2}$$

$n = 3$ 时, $\Omega_3 = \frac{2\pi^{3/2}}{\frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)} = 4\pi$.

$$\int_{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 \leq 1} dx_1 dx_2 dx_3 = \frac{4\pi}{3} = \frac{\Omega_3}{3}$$

12. 若三个变量 x, y, z 满足方程 $f(x, y, z) = 0$, 试证明

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

以及

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$$

这里的下标指明求导数时保持不变的变量.

13. 有四个变量 x, y, z, u , 满足方程 $f(x, y, u) = 0, g(y, z, u) = 0$, 试证明

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u + \left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_y \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_z$$

14. * 考虑一谐振子, 其哈密顿量为

$$H = \frac{1}{2}p^2 + \frac{1}{2}q^2 = \frac{1}{2}(\mathbf{x} \cdot \mathbf{x})$$

证明任意一条能量为 E 的相空间的轨迹 $x(t)$, 在等能面 $\Gamma(E)$ 各个区域出现的平均时间相等.

15. * 考虑两个线性耦合的谐振子,

$$H = \frac{1}{2}(p_1^2 + p_2^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_1^2 q_2^2)$$

根据正则坐标的初始相位和幅值写出相空间迹线 $x = (p_1, p_2, q_1, q_2)$. 证明在等能面上存在任何迹线 $x(t)$ 都不能到达的区域.

16. 由内能 E 出发, 可以定义其它热力学势如下

$$\text{亥姆霍茨自由能} \quad F = E - TS$$

$$\text{吉布斯自由能} \quad G = F + PV$$

$$\text{焓} \quad H = E + PV$$

$$\text{广势函数} \quad \Omega_G = F - \mu N$$

等, 其微分分别是

$$dE = TdS - PdV + \mu dN$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dN$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN$$

$$d\Omega_G = -SdT - PdV - Nd\mu$$

在热力学极限下 (宏观物体), 热力学势 E, H, F, G, Ω_G 以及 S, V, N 都是广延量, 而 P, T, μ 是强度量. 由此可以得到所谓 Gibbs-Duheim 关系:

$$E = TS - PV + \mu N$$

由此可进一步得到

$$G = \mu N \quad \Omega_G = -PV$$

(1), 试证明 Gibbs-Duheim 关系并得到关于 G 和 Ω_G 的结果.

(2), 试直接由广延量的性质出发, 证明

$$G = \mu N \quad \Omega_G = -PV$$

解:

当粒子数可变时, 热力学基本方程成为

$$dE = TdS - PdV + \mu dN \quad (12.1.1)$$

μ 为系统的化学势, 是与作为广义坐标的粒子数变化所联系的广义力. 对上式做勒让德变换, 可以得到

$$\begin{aligned} dH &= TdS + VdP + \mu dN \\ dF &= -SdT - PdV + \mu dN \\ dG &= -SdT + VdP + \mu dN \\ d\Omega_G &= -SdT - PdV - Nd\mu \end{aligned} \quad (12.1.2)$$

由此可以把化学势用热力学势的导数写出来

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P} \quad (12.1.3)$$

压强也是热力学势的导数

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

(1). 由热力学函数的广延性可以得到一个有用的重要关系—吉布斯-杜海姆 (Gibbs-Duheim) 关系. 系统的内能是以熵, 体积和粒子数为变量的特性函数, 这些量都是广延量, 也就是说, 对任一参数 λ , 有

$$\lambda E = E(\lambda S, \lambda V, \lambda N)$$

对上式微分, 得到

$$d(\lambda E) = T d(\lambda S) - P d(\lambda V) + \mu d(\lambda N)$$

即

$$E d\lambda + \lambda dE = \lambda(T dS + P dV - \mu dN) + (TS - PV + \mu N) d\lambda$$

注意到

$$dE = T dS - P dV + \mu dN$$

得到

$$E = TS - PV + \mu N$$

这一关系称为吉布斯-杜海姆 (Gibbs-Duheim) 关系, 它是热力学量广延性的直接结果. 利用这一关系, 通过勒让德变换, 可以得到一系列相关结果, 自由能为

$$F = E - TS = -PV + \mu N$$

焓为

$$H = E + PV = TS + \mu N$$

吉布斯自由能为

$$G = F + PV = \mu N$$

这一结果表明, 化学势就是平均每个粒子的吉布斯自由能: $g = \mu$. 广势函数

$$\Omega_G = F - \mu N = -PV$$

(2). 吉布斯自由能 G 是以 (T, P, N) 为特性变量的特性函数, 由广延量的性质

$$\lambda G(T, P, N) = G(T, P, \lambda N)$$

令 $\lambda = \frac{1}{N}$, 得到 $G(T, P, N) = NG(T, P, 1)$, 再由

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, P} = G(T, P, 1)$$

得到

$$G = \mu N$$

广势函数 Ω_G 是以 (T, V, μ) 为特性变量的特性函数, 由广延量的性质

$$\lambda \Omega_G(T, V, \mu) = \Omega_G(T, \lambda V, \mu)$$

令 $\lambda = \frac{1}{V}$, 得到 $\Omega_G(T, V, \mu) = V\Omega_G(T, 1, \mu)$, 再由

$$P = -\left(\frac{\partial\Omega_G}{\partial V}\right)_{T, \mu} = -\Omega_G(T, 1, \mu)$$

得到

$$\Omega_G = -PV \quad (12.1.4)$$

17. 试证明

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{T, V} = -\frac{V^2}{N^2}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T, N}$$

解: 由于热力学系统的广延性质 (对应于体积和粒子数都趋于无限大), 对于所有的强度量, 只能按照广延量的比值的方式依赖于广延量. 即, 对于压强和化学势, 其依赖于 N 和 V 的方式只能是

$$P = P\left(T, \frac{N}{V}\right), \quad \mu = \mu\left(T, \frac{N}{V}\right)$$

等等. 由此可以对任一强度量, 例如压强 P , 得到如下关系

$$\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T, V} = \left(\frac{\partial P}{\partial \frac{N}{V}}\right)_T \frac{1}{V}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T, N} = \left(\frac{\partial P}{\partial \frac{N}{V}}\right)_T \left(-\frac{N}{V^2}\right)$$

即

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T, V} &= -\frac{V}{N}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T, N} \\ \left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{T, V} &= -\frac{V}{N}\left(\frac{\partial\mu}{\partial V}\right)_{T, N} \end{aligned}$$

再由麦克斯韦关系

$$\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T, V} = \left(\frac{\partial\mu}{\partial V}\right)_{T, N}$$

得到

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{T, V} = -\frac{V}{N}\left(\frac{\partial\mu}{\partial V}\right)_{T, N} = -\frac{V}{N}\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T, V} = -\frac{V^2}{N^2}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T, N}$$

18. 设有一系统, 其内能 E , 熵 S , 粒子数 N , 和体积 V 之间满足如下方程:

$$E = \text{const } N \left(\frac{N}{V}\right)^d \exp\left[\frac{dS}{Nk_B}\right]$$

(a) 证明对于任意 d , 该系统满足理想气体定律, .

(b) 求出绝热方程 $PV^\gamma = \text{const}$ 中的系数 γ , 以及系统的摩尔热容量 C_P 和 C_V .

解: (a)

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} = \frac{d}{Nk_B} \text{const} N \left(\frac{N}{V} \right)^d \exp \left[\frac{dS}{Nk_B} \right] = \frac{d}{Nk_B} E$$

即

$$E = \frac{1}{d} Nk_B T$$

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} = \frac{d}{V} \text{const} N \left(\frac{N}{V} \right)^d \frac{d}{Nk_B} \exp \left[\frac{dS}{Nk_B} \right] = \frac{d}{V} E = \frac{Nk_B T}{V}$$

此即

$$PV = Nk_B T$$

(b) 现在考虑的是固定粒子数 N 的情况, 绝热过程 S 恒定, 则

$$E = \text{常量} \frac{1}{V^d}$$

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} = \text{常量} \frac{d}{V^{d+1}}$$

即

$$PV^{d+1} = C, \quad \gamma = d + 1$$

因

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

由能量与温度的关系, 得到

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{Nk_B}{d}$$

则

$$C_P = \gamma C_V = \frac{d+1}{d} Nk_B$$

19. 把 N 个完全相同的球放入 g 个盒子, $N < g$, 如果每个盒子里最多可以放入一个球, 试求有多少种方式.

解: 这个问题等价于从 g 个盒子中挑出 N 个的方式数, 即

$$W = \frac{g!}{(g-N)!N!}$$

20. 把 N 个完全相同的球放入 g 个盒子, 如果每个盒子里放入球的数目不受限制, 试求有多少种方式.

解: 解决这个问题一个巧妙的做法是, 如图, 设想盒子排成一排, 构成盒子的有 $g+1$ 个隔板, 两端的两个固定, 中间有 $g-1$ 个隔板, 把 N 个粒子放入两个固定的隔板之间, 这样, 在固定的两个隔板之间有 N 个粒子和 $g-1$ 个隔板, 这 $N+g-1$ 个物体的所有排列方式为 $N+g-1$ 种, 但交换任意两个隔板对应的状态相同, 总共有 $(g-1)!$ 种交换方式, 交换任意二个粒子对应的状态相同, 共有 $N!$ 种交换方式, 所以, 状态数是

$$W = \frac{(N+g-1)!}{N!(g-1)!}$$



(a)



(b)

21. 试由 Maxwell 分布计算平均速率 $\langle v \rangle$, 最可概速率 v_{mp} , 方均根速率 $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$.
22. 把 N 个可分辨的球放入两个盒子, 每一种放法作为一个微观状态.

(a), 证明总的微观状态数为 $\Omega = 2^N$. 如果 $N = 4$, 列出每一种微观状态.

(b), 若在一个盒子放入 N_1 个球, 另一个放入 $N - N_1$ 个球, 求出其微观状态数 $\Omega(N_1)$, 并证明

$$\sum_{N_1=0}^N \Omega(N_1) = \Omega = 2^N$$

(c), 设 $N \gg 1$, 求出使 $\Omega(N_1)$ 取极大的 $N_1 = \bar{N}_1$.

(d), 分别对于 $N = 10$, $N = 100$, $N = 10000$, 计算 $\bar{N}_1 - \Delta \leq N_1 \leq \bar{N}_1 + \Delta$ 范围内的微观状态数与总微观状态数之比. Δ 可选为 $0.1\bar{N}$.

(e), 如果 $N = 2 \times 10^{23}$, $\Delta = 10^{-10}\bar{N}_1$, 试计算 $\bar{N}_1 - \Delta \leq N_1 \leq \bar{N}_1 + \Delta$ 范围内的微观状态数与总微观状态数之比.

解: (a), 每个粒子可以放入两个盒子中的任一个, 有两种放法. 每个粒子的放置

是独立的, 所以

$$\Omega = 2^N$$

当 $N = 4$ 时, 用数字 1, 2, 3, 4 表示四个粒子, 则放置方式为

1,2,3,4		1, 2, 3		4	1, 2, 4		3	1, 3, 4		2	
2, 3, 4		1	1, 2		3, 4	1, 3		2, 4	1, 4		2, 3
2, 3		1, 4	2, 4		1, 3	3, 4		1, 2	4		1, 2, 3
3		1, 2, 4	2		1, 3, 4	1		2, 3, 4			1, 2, 3, 4

由上述放置方式, 可得 $\Omega(N_1)$ 为

$$\Omega(4) = \Omega(0) = 1; \quad \Omega(3) = \Omega(1) = 4; \quad \Omega(2) = 6$$

显然:

$$\Omega(0) + \Omega(1) + \Omega(2) + \Omega(3) + \Omega(4) = 2^4 = 16$$

(b) 此微观状态数为从 N 个球中取出 N_1 个球的取法数

$$\Omega(N_1) = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}$$

$$\sum_{N_1=0}^N \Omega(N_1) = \sum_{N_1=0}^N \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} = (1 + 1)^N = 2^N$$

上面利用了二项式展开公式

$$(a + b)^N = \sum_{N_1=0}^N \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} a^{N_1} b^{N - N_1}$$

(c) 利用斯特林公式

$$\ln \Omega(N_1) = N \ln N - N_1 \ln N_1 - (N - N_1) \ln(N - N_1)$$

对 N_1 求导并令其为 0, 得到

$$-\ln N_1 + \ln(N - N_1) = 0$$

解得

$$\bar{N}_1 = \frac{N}{2}$$

(c) $N = 10, \Delta = 1$

$$2^{-10}(\Omega(4) + \Omega(5) + \Omega(6)) = \frac{21}{32} = 0.656$$

$$N = 100, \Delta = 10$$

$$2^{-100} \sum_{N_1=40}^{60} \Omega(N_1) = 0.965$$

$$N = 10000, \Delta = 1000$$

$$2^{-10000} \sum_{N_1=4000}^{6000} \Omega(N_1) = 1.0000$$

对于 $N = 10000$, 直接计算有较大的困难, 需要用斯特林公式. 斯特林公式对于 $\ln N!$ 的结果比较精确, 但因为涉及几个阶乘的乘除, 所以需要比较精确的斯特林公式

$$\ln N! = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N) + \frac{1}{12N}$$

求和时, 把 2^{-N} 与每一项相乘. 先用斯特林公式算出每一项的对数, 再取 e 指数相加, 这样, 求和中的每一项都是比价合理的数字.

当然, 直接计算也是可行的, 在 Maple 中直接计算大约几分钟时间. 直接用整数计算并化为浮点数, 大约为 0.99... 至少 39 个 9.

(e) 当 $N = 2 \times 10^{23}$, 直接求和的计算量太大, 此时, 相对于这个大数, N_1 的改变实际上可视为连续. 在 $\bar{N}_1 - \Delta$ 和 $\bar{N}_1 + \Delta$ 之间的微观状态数为

$$\Omega_{\Delta} = \int_{\bar{N}_1 - \Delta}^{\bar{N}_1 + \Delta} dN_1 \Omega(N_1) = \int_{\bar{N}_1 - \Delta}^{\bar{N}_1 + \Delta} dN_1 e^{\ln N! - \ln N_1! - \ln(N - N_1)!}$$

利用最陡下降法计算积分, 对 e 指数上的部分求极大, 并在极大处, 即 $N_1 = \frac{N}{2}$ 展开

$$\ln N! - \ln N_1! - \ln(N - N_1)! = N \ln 2 + \frac{1}{2} \ln\left(\frac{4}{2\pi N}\right) - \frac{2}{N} \left(N_1 - \frac{N}{2}\right)^2$$

这里. 我们用如下的斯特林公式

$$\ln N! = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N)$$

当 N 很大时, 对于仅仅计算 $\ln N!$, 上式的最后一项完全可以忽略, 但是, 如果是计算 $N!$, 如这里的计算, 则应该保留到上式, 这是因为 $\frac{1}{2} \ln(2\pi N)$ 转到 N 的计算上是乘以一个 $\sqrt{(2\pi N)}$ 的因子. 这是一个倍数关系. 这样

$$\begin{aligned} \Omega_{\Delta} &= \int_{\bar{N}_1 - \Delta}^{\bar{N}_1 + \Delta} dN_1 e^{\ln N! - \ln N_1! - \ln(N - N_1)!} \\ &= e^{N \ln 2 + \frac{1}{2} \ln\left(\frac{2}{\pi N}\right)} \int_{-\Delta}^{\Delta} dN_1' e^{-\frac{2}{N} N_1'^2} \\ &= 2^N \sqrt{\frac{1}{\pi}} \int_{-\sqrt{2}\Delta/\sqrt{N}}^{\sqrt{2}\Delta/\sqrt{N}} dx e^{-x^2} \end{aligned}$$

在上式中, 我们分别做了代换 $N'_1 = N_1 - \frac{N}{2}$ 以及 $x = \frac{\sqrt{2}N'_1}{\sqrt{N}}$.

利用误差函数的定义

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2}$$

和余误差函数的定义

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$$

可得

$$\frac{\Omega_\Delta}{\Omega} = \operatorname{erf}\left(\sqrt{2}\Delta/\sqrt{N}\right) = 1 - \operatorname{erfc}\left(\sqrt{2}\Delta/\sqrt{N}\right)$$

当 $\Delta = 10^{-10}N$, $\sqrt{2}\Delta/\sqrt{N} = 10^{-10}\sqrt{2N} \approx 63$, 而

$$\operatorname{erfc}(63) = 1.7 \times 10^{-1726}$$

所以, $\frac{\Omega_\Delta}{\Omega} = 1$, 即在 \bar{N}_1 附近 10^{-10} 范围的微观状态数已经等于总的状态数了. 事实上 $\operatorname{erfc}(3) \approx 2 \times 10^{-5}$, 而对应的 $\Delta = 5 \times 10^{-12}N$. 也就是说在 \bar{N}_1 附近 $5 \times 10^{-12}N$ 范围的微观状态数已经在 4 位有效数字的精度下为总的微观状态数.

12.2 第二章习题解答

1. 计算经典理想气体能量小于等于 E 的微观状态数 $\Sigma(E)$ 和能量处于 $[E, E + \Delta E]$ 范围的微观状态数 $\Omega(E)$, 这里, 假定 $N\Delta E \ll E$.

解:

$$\Sigma(E, V) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{H(p,q) \leq E} d^{3N}p d^{3N}q = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \int_{\sum_{i=1}^N p_i^2 \leq E} d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \cdots d\mathbf{p}_N$$

利用积分公式

$$\int_{\sum_{i=1}^n x_i^2 \leq 1} dx_1 dx_2 \cdots dx_n = \frac{2\pi^{n/2}}{n\Gamma(\frac{n}{2})}$$

得到

$$\Sigma(E, V) = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \int_{\sum_{i=1}^{3N} x_i^2 \leq 2m(E)} dx_1 \cdots dx_{3N} = \frac{V^N}{N!h^{3N}} (2mE)^{3N/2} \frac{2\pi^{3N/2}}{3N\Gamma(\frac{3N}{2})}$$

$$\begin{aligned} \Omega(E, V) &= \Sigma(E + \Delta E, V) - \Sigma(E, V) \\ &= \frac{V^N}{N!h^{3N}} (2mE)^{3N/2} \frac{2\pi^{3N/2}}{3N\Gamma(\frac{3N}{2})} \left[\left(1 + \frac{\Delta E}{E}\right)^{3N/2} - 1 \right] \\ &\approx \frac{V^N}{N!h^{3N}} (2mE)^{3N/2} \frac{2\pi^{3N/2}}{3N\Gamma(\frac{3N}{2})} \frac{3N}{2} \frac{\Delta E}{E} \end{aligned}$$

即

$$\Omega(E, V) = \frac{1}{E} \left(\frac{V}{h^3} \right)^N \frac{(2\pi m E)^{3N/2}}{N! \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} \Delta E$$

在得到这个结果时, 我们假定了 $\Delta E/E \ll 1$, 由于能量 E 与粒子数 N 成正比, N 是非常大的数, 所以, 上式成立的要求有一个更严格的限制 $N\Delta E/E \ll 1$, 这就要求 $\Delta E \ll E/N$, 即 ΔE 远小于平均每个分子的能量. 如果上述条件不满足, 但 ΔE 与 N 无关 (这是合理的假定), 令 $E = N\epsilon$, ϵ 是平均每个分子的能量, 可以大于或小于 ΔE , 则由于 N 非常大

$$\left[\left(1 + \frac{\Delta E}{E} \right)^{3N/2} - 1 \right] = \left[\left(1 + \frac{\Delta E}{(3N/2)(2\epsilon/3)} \right)^{3N/2} - 1 \right] = e^{3\Delta E/2\epsilon} - 1$$

这样

$$\Omega(E, V) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} (2mE)^{3N/2} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} (e^{3\Delta E/2\epsilon} - 1)$$

由于 N 非常大, 在计算熵时, 上面两个结果是相同的.

2. 如果每个粒子只能处于三个微观状态 1、2 和 3, 对应的能量为 0、 ϵ 和 2ϵ 。如果 N 个这样的粒子构成一个宏观系统并达到平衡。

(a), 写出 N_1 个粒子处于状态 1, N_2 个粒子处于状态 2, N_3 个粒子处于状态 3 时的微观状态数;

(b), 在总粒子数为 N 和系统总能量为 E 的约束条件下, 求使得微观状态数最大的 N_1 、 N_2 和 N_3 ;

(c), 若以最大的微观状态数近似替代总的微观状态数, 求出系统的熵, 并求出温度。(* 讨论这样做的合理性。)

(d), 若 $E = 0.8N\epsilon$, 求出系统的温度 kT 及 N_1/N 、 N_2/N 和 N_3/N 的值。

解: (a), 这个状态数是把 N 个球放入三个盒子, 第一个盒子中放 N_1 个, 第二个盒子中放 N_2 个, 第三个盒子中放 N_3 个的方式数, 所以

$$\Omega(N_1, N_2, N_3) = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3!}$$

(b) 对于宏观系统, N 是大数, N_1 , N_2 , N_3 也是大数, 可以用斯特林公式. 利用拉格朗日乘子方式求 $\ln \Omega$ 的约束极大, 即计算

$$\ln \Omega + \alpha \sum_i N_i + \beta \sum_i \epsilon_i N_i$$

在无约束的条件下的极值, 再由极值条件确定 α 和 β . 即求解

$$\frac{\delta \ln \Omega}{\delta N_i} - \alpha - \beta \varepsilon_i = 0 \quad (\text{a})$$

利用斯特林公式,

$$\ln \Omega = N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i$$

对上式求一阶变分

$$\frac{\delta \ln \Omega}{\delta N_i} = -\ln \frac{N_i}{N}$$

代入 (a) 解得

$$N_i = N e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}$$

由

$$\sum_i N_i = N e^{-\alpha} (1 + e^{-\beta} + e^{-2\beta}) = N$$

定出 α , 得到

$$N_1 = \frac{N}{1 + e^{-\beta \varepsilon} + e^{-2\beta \varepsilon}}$$

$$N_2 = \frac{N e^{-\beta \varepsilon}}{1 + e^{-\beta \varepsilon} + e^{-2\beta \varepsilon}}$$

$$N_3 = \frac{N e^{-2\beta \varepsilon}}{1 + e^{-\beta \varepsilon} + e^{-2\beta \varepsilon}}$$

由 $\sum_i \varepsilon_i N_i = E$ 得到

$$N \varepsilon \frac{e^{-\beta \varepsilon} + 2e^{-2\beta \varepsilon}}{1 + e^{-\beta \varepsilon} + e^{-2\beta \varepsilon}} = E$$

求解上式 (上式化简后为一元二次方程), 可得,

$$e^{-\beta \varepsilon} = \frac{1}{2} \frac{\frac{E}{N \varepsilon} - 1 + \sqrt{1 + 6 \frac{E}{N \varepsilon} - 3 \left(\frac{E}{N \varepsilon}\right)^2}}{2 - \frac{E}{N \varepsilon}} \quad (1)$$

代入以上各式就能得到 N_i 与给定的能量 E 的关系.

(c) 熵为

$$\begin{aligned} S &= k \ln \Omega = k N \ln N - k \sum_i N_i \ln N_i \\ &= k \beta E + N k \ln (1 + e^{-\beta \varepsilon} + e^{-2\beta \varepsilon}) \end{aligned}$$

由定义, 温度为

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \frac{\partial S}{\partial E} = k \beta + k \frac{\partial \beta}{\partial E} E - k N \varepsilon \frac{e^{-\beta \varepsilon} + 2e^{-2\beta \varepsilon}}{1 + e^{-\beta \varepsilon} + e^{-2\beta \varepsilon}} \frac{\partial \beta}{\partial E} \\ &= k \beta + k \frac{\partial \beta}{\partial E} E - k E \frac{\partial \beta}{\partial E} \\ &= k \beta \end{aligned}$$

即

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

由方程 (1) 可得

$$\frac{kT}{\varepsilon} = -1 / \ln \left(\frac{1}{2} \frac{\frac{E}{N\varepsilon} - 1 + \sqrt{1 + 6\frac{E}{N\varepsilon} - 3\left(\frac{E}{N\varepsilon}\right)^2}}{2 - \frac{E}{N\varepsilon}} \right)$$

$\frac{E}{N\varepsilon}$ 的变化范围是 0 到 2, 分别对应于所有粒子处于能级 1 和能级 3. 当 $\frac{E}{N\varepsilon} = 0$ 时, 上面对数内的部分为 0, 对应的温度为 0, 所有粒子都处于基态, 熵为 0; 随着 E 增大, 对数中的部分也单调增大, 熵增加; 当 $\frac{E}{N\varepsilon} = 1$ 时, 对数中的部分为 1, 对应于温度为 ∞ , 此时, 三个能级上的粒子数均为 $\frac{1}{3}N$, 熵 $S = Nk \ln 3$; 继续增加能量, 则对数中部分继续增加, 此时, 温度变为负的, 注意到 $\frac{1}{T}$ 是熵对于能量的导数, 温度为负, 表明熵随能量的增加而减少; 当能量增加到最大值 $\frac{E}{N\varepsilon} = 2$ 时, 对数中的部分趋于无穷大, 对应于温度为 -0 , $\beta \rightarrow -\infty$, 而熵为

$$S = k\beta E - k \ln(1 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon}) \rightarrow 0$$

* 总状态数

$$\Omega_t = \sum_{N_1, N_2, N_3} \Omega(N_1, N_2, N_3)$$

记 Ω_0 为 $\Omega(N_1, N_2, N_3)$ 的极大值, 上式的求和受 $N_1 + N_2 + N_3 = N$ 和 $N_1 + N_2\varepsilon + 2N_3\varepsilon = E$ 的限制, 所以, 只有一个自由的求和变量, 若取为 N_3 , 则 $N_1 = N - \frac{E}{\varepsilon} + N_3$, $N_2 = \frac{E}{\varepsilon} - 2N_3$, N_3 的取值范围为 0 到 $\frac{E}{2\varepsilon} \sim N$. 于是

$$\Omega_0 < \Omega_t < N\Omega_0$$

对上面的不等式求对数得到

$$\ln \Omega_0 < \ln \Omega_t < \ln \Omega_0 + \ln N$$

$\ln \Omega_0$ 是 N 的量级, N 是大数, 所以 $N \gg \ln N$, 这样就有

$$S = \ln \Omega_t = \ln \Omega_0$$

(d) 由

$$\begin{aligned} \varepsilon N_2 + 2\varepsilon N_3 &= 0.8N\varepsilon \\ \frac{e^{-\beta\varepsilon} + 2e^{-2\beta\varepsilon}}{1 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon}} &= 0.8 \end{aligned}$$

解得

$$\beta\varepsilon = 0.7374, \quad k_B T = \frac{1}{\beta} = 3.283\varepsilon$$

$$\frac{N_1}{N} = 0.4384, \quad \frac{N_2}{N} = 0.3233, \quad \frac{N_3}{N} = 0.2384$$

3. * 写出刘维尔定理的证明过程.
4. * 若 q_i, p_i 依照哈密顿运动方程演化, 记 t 时刻为 q_i, p_i , $t + \Delta t$ 时刻为 q'_i, p'_i , 试证明相空间体积元不变.
5. 利用已知的微观状态数 $\Omega(E)$, 利用公式

$$Z_C = \int_0^\infty \Omega(E) \frac{dE}{\Delta E} e^{-\beta E}$$

计算经典理想气体的正则配分函数.

解:

$$\begin{aligned} Z_C &= \int_0^\infty \frac{1}{E} \left(\frac{V}{h^3} \right)^N \frac{(2\pi m E)^{3N/2}}{N! \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} \frac{3N}{2} e^{-\beta E} dE \\ &= \left(\frac{V}{h^3} \right)^N \frac{(2\pi m)^{3N/2}}{N! \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} \frac{3N}{2} \int_0^\infty E^{3N/2-1} e^{-\beta E} dE \\ &= \left(\frac{V}{h^3} \right)^N \frac{(2\pi m)^{3N/2}}{N! \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} \frac{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}{\beta^{3N/2}} \frac{3N}{2} \\ &= \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3N/2} \frac{3N}{2} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N \frac{3N}{2} \end{aligned}$$

其中

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}$$

为热波长.

自由能是 Z_C 的对数乘以 $-kT$, 因 N 是一大数, 所以因子 $\frac{3N}{2}$ 可以略去, 即

$$Z_C = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N$$

6. 利用上题经典理想气体的正则配分函数, 求经典理想气体的巨正则配分函数和对应的热力学势, 并利用热力学关系求出物态方程, 以及用温度, 体积和粒子数表示的化学势.

解:

$$Z_c = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N$$

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} Z_c e^{\beta \mu N} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N z^N = \exp \left\{ \frac{V}{\lambda^3} z \right\}$$

其中, $z = e^{\beta \mu}$ 为逸度.

巨势函数为

$$\Omega_G = -kT \ln Z_G = -kT z \frac{V}{\lambda^3}$$

平均粒子数

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial \Omega_G}{\partial \mu} = kT \frac{V}{\lambda^3} z \beta = \frac{V}{\lambda^3} z$$

由此解出

$$z = \frac{\langle N \rangle}{V} \lambda^3, \quad \mu = kT \ln z = kT \ln \left(\frac{\langle N \rangle}{V} \lambda^3 \right)$$

注意到 $\frac{\langle N \rangle}{V} \lambda^3 \sim \frac{\lambda^2}{d^2} \ll 1$, 化学势 $\mu < 0$, 这里 d 是分子的平均间距.

压强

$$P = -\frac{\partial \Omega_G}{\partial V} = \frac{KT}{\lambda^3} z = kT \frac{\langle N \rangle}{V}, \quad \text{即 } PV = \langle N \rangle KT$$

7. 利用经典理想气体的正则配分函数, 求经典理想气体的 TP 配分函数和对应的热力学势, 并利用热力学关系求出物态方程, 化学势, 熵和定容热容量.

解:

$$Z_{TP} = \int_0^{\infty} \frac{dV}{\delta V} Z_c e^{-\beta PV} = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int_0^{\infty} \frac{dV}{\delta V} V^N e^{-\beta PV} = \frac{1}{\lambda^{3N} (\beta P)^{N+1} \delta V}$$

$$G = -kT \ln Z_{TP} = NkT \ln \frac{P \lambda^3}{kT}$$

(注意, 因为 N 趋于无穷大, $N+1 = N$, $\ln \beta P \delta V \ll N$)

$$\mu = \frac{\partial G}{\partial N} = \frac{G}{N}$$

$$G = \mu N, \quad \mu = kT \ln \frac{P \lambda^3}{kT}$$

$$\langle V \rangle = \frac{\partial G}{\partial P} = NkT \frac{1}{P}$$

即

$$P \langle V \rangle = NkT$$

把物态方程代入化学势的表达式, 得到

$$\mu = kT \ln n\lambda^3$$

熵

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -Nk \ln \frac{P\lambda^3}{kT} + \frac{5}{2}Nk$$

内能

$$E = G + TS - PV = \frac{3}{2}NkT$$

定容热容量

$$C_V = \frac{3}{2}Nk$$

8. 求出理想气体的熵变为负值的转变温度, 并估算这个温度的具体数值 (例如取该气体为氦气)。

解:

理想气体的熵为

$$S = -Nk \ln n\lambda^3 + \frac{5}{2}Nk$$

转变温度由 $S = 0$ 决定, 即

$$\ln n\lambda^3 = \frac{5}{2}, \quad n\lambda^3 = e^{5/2}$$

$$n\lambda^3 = \frac{h^3 P}{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2} T^{5/2}}$$

解得

$$T = \frac{(h^3 P)^{2/5}}{(2\pi m)^{3/5} k e}$$

取压强为一个大气压 $P = 10^5 \text{ Pa}$, m 为氦原子的质量 $m = 6.6 \times 10^{-27} \text{ kg}$, 代入上式求得

$$T = 0.69 \text{ K}$$

事实上, 在远高于此温度的 $T = 4.2 \text{ K}$, 氦气变为液氦, 并在 $T = 2.17 \text{ K}$ 成为超流液氦。

9. * 试推导巨正则系综中粒子数的涨落和能量的涨落公式。利用所得公式, 计算理想气体的粒子数的涨落和能量的涨落。

解:

巨正则分布:

$$P(N, E) = \frac{1}{Z_G} e^{-\beta E + \alpha N}$$

$$Z_G = \sum_N \sum_s e^{-\beta E + \alpha N}$$

这里, $\alpha = \beta\mu$, 求和 \sum_s 表示对于给定能量 E 的所有微观状态求和.

$$\langle N \rangle = \sum_N \sum_s NP(N, E) = \frac{1}{Z_G} \sum_N \sum_s N e^{-\beta E + \alpha N} = \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \alpha} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu}$$

再对 α 求导一次

$$\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \alpha} = \frac{1}{Z_G} \sum_N \sum_s N^2 e^{-\beta E + \alpha N} - \frac{1}{Z_G^2} \left(\sum_N \sum_s N e^{-\beta E + \alpha N} \right)^2 = \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle$$

即

$$\frac{\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle}{\langle N \rangle^2} = \frac{1}{\langle N \rangle^2} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \alpha} = \frac{kT}{\langle N \rangle^2} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}$$

由于热力学系统的广延性质 (对应于体积和粒子数都趋于无限大), 对于所有的强度量, 只能按照广延量的比值的方式依赖于广延量. 即, 对于压强和化学势, 其依赖于 N 和 V 的方式只能是

$$P = P\left(T, \frac{N}{V}\right), \quad \mu = \mu\left(T, \frac{N}{V}\right)$$

等等. 由此可以对任一强度量, 例如压强 P , 得到如下关系

$$\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial P}{\partial \frac{N}{V}}\right)_T \frac{1}{V}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial \frac{N}{V}}\right)_T \left(-\frac{N}{V^2}\right)$$

即

$$\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} = -\frac{V}{N} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N}$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} = -\frac{V}{N} \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}$$

再由麦克斯韦关系

$$\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}$$

得到

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} = -\frac{V}{N} \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N} = -\frac{V}{N} \left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} = -\frac{V^2}{N^2} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N}$$

由等温压缩率的定义, 得到

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} = \frac{V}{N^2} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \quad (12.2.5)$$

代入涨落的表达式即得

$$\frac{\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle}{N^2} = \frac{kT}{\langle N \rangle^2} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = \frac{kT}{V} K_T$$

能量的平均值

$$\langle E \rangle = \sum_N \sum_s EP(N, E) = \frac{1}{Z_G} \sum_N \sum_s E e^{-\beta E + \alpha N} = -\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta}$$

这里取 α 和 β 为变量, 上面的导数中固定 α .

再求一次导数, 得到

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = -\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle$$

即

$$\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = kT^2 \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_\alpha$$

为了变换上式, 把 $\langle E \rangle$ 看成是 $\langle N \rangle$ 和 T 的函数, 而 $\langle N \rangle$ 是 α 和 T 的函数. 这里及此后的运算中, 体积 V 恒定, 故不写出. 这样就有

$$\left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_\alpha = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{\langle N \rangle} + \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \langle N \rangle} \right)_T \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial T} \right)_\alpha$$

由

$$d\langle E \rangle = TdS + \mu d\langle N \rangle = C_V dT + \left(\mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{\langle N \rangle} \right) dN$$

得到

$$\left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \langle N \rangle} \right)_T = \mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{\langle N \rangle}$$

而

$$\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial T} \right)_\alpha = - \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_{\langle N \rangle} \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \alpha} \right)_T$$

由

$$\alpha = \frac{\mu}{kT}$$

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_{\langle N \rangle} = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{\langle N \rangle} - \frac{\mu}{T^2} \right) = -\frac{1}{kT^2} \left(\mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{\langle N \rangle} \right)$$

而

$$\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \alpha} \right)_T = \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle$$

于是

$$\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = kT^2 \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{\langle N \rangle} + \left(\mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{\langle N \rangle} \right)^2 \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle$$

即

$$\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = kT^2 C_V + \frac{\langle N \rangle^2 kT}{V} K_T \left(\mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{\langle N \rangle} \right)^2$$

与正则系综的能量涨落相比,多了第二项,这一项显然是粒子数的涨落带来的能量的涨落.

对于理想气体

$$\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = \frac{V}{\lambda^3} z \beta = \beta \langle N \rangle$$

由此得到

$$\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \alpha} = kT \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = kT \beta \langle N \rangle = \langle N \rangle$$

$$S = -\frac{\partial \Omega_G}{\partial T} = k \frac{V}{\lambda^3} z - kT \frac{V}{\lambda^3} z \frac{\mu}{kT^2} + \frac{3}{2} k \frac{V}{\lambda^3} z = \frac{5}{2} k \frac{V}{\lambda^3} z - kT \frac{V}{\lambda^3} z \frac{\mu}{kT^2} = \frac{5}{2} k \langle N \rangle - \langle N \rangle \frac{\mu}{T}$$

内能

$$E = \Omega_G + TS + \mu \langle N \rangle = -kT \langle N \rangle + \frac{5}{2} kT \langle N \rangle - \langle N \rangle \mu + \mu \langle N \rangle = \frac{3}{2} \langle N \rangle kT$$

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2} \langle N \rangle k$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} = k \ln \left(\frac{\langle N \rangle}{V} \lambda^3 \right) - \frac{3}{2} k, \quad \mu - T \frac{\partial \mu}{\partial T} = \frac{3}{2} kT$$

$$\begin{aligned} \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle &= kT^2 \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{\langle N \rangle} + \left(\mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{\langle N \rangle} \right)^2 \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle \\ &= \frac{3}{2} \langle N \rangle (kT)^2 + \left(\frac{3}{2} kT \right)^2 \langle N \rangle = \frac{15}{4} \langle N \rangle (kT)^2 \end{aligned}$$

10. * 试推导 TP 系综中体积的涨落和能量的涨落公式。利用所得公式, 计算理想气体的体积的涨落和能量的涨落。

解: 体积的涨落为

$$\langle (V - \langle V \rangle)^2 \rangle = - \left(\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial (\beta P)} \right)_\beta = N \frac{(kT)^2}{P^2} = \frac{\langle V \rangle^2}{N}$$

注意到 $T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\langle V \rangle} = P$, 能量的涨落为

$$\begin{aligned} \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle &= kT^2 C_V + kT \left(P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\langle V \rangle} \right)^2 \langle (V - \langle V \rangle)^2 \rangle \\ &= \frac{3}{2} N k^2 T^2 \end{aligned}$$

11. 若一系统的哈密顿量为

$$H = \sum_i A_i x_i^2$$

其中 A_i 为常量. 由位力定理

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = kT \delta_{ij}$$

证明能量均分定理

$$\langle A_i x_i^2 \rangle = \frac{1}{2} kT$$

解:

$$\frac{\partial H}{\partial x_i} = 2A_i x_i$$

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle = 2A_i \langle x_i^2 \rangle = kT$$

所以

$$A_i \langle x_i^2 \rangle = \frac{1}{2} kT$$

12. 吉布斯佯谬

(a). 假设

$$\Omega(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{E \leq H(x) \leq E + \delta E} d^{6N} x, \quad S(E) = k \ln \Omega(E)$$

是理想气体熵的正确表达式. 考虑两个体积 $V_A = V_B = V$ 的系统, 各个系统均包含 N 个具有相同平均能量的全同粒子. 证明, 若将两系统混合,

$$S_{A+B} = S_A + S_B + 2Nk \ln 2$$

即, 存在混合熵 $2Nk \ln 2$

(b). 证明若使用正确的表达式

$$\Omega(E) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{E \leq H(x) \leq E+\delta E} d^{6N}x,$$

则有

$$S_{A+B} = S_A + S_B$$

(c). 估计 1 摩尔 Ar 和 1 摩尔 Kr 混合系统的熵.

解: (a) 计算可得

$$\Omega(E, V) = \frac{1}{E} \left(\frac{V}{h^3} \right)^N \frac{(2\pi m E)^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2})} \Delta E$$

$$S = Nk \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3Nh^2} \right)^{3/2} \right] + Nk \ln N + \frac{3}{2} Nk$$

混合前的熵为两个系统的熵之和

$$S_i = S_A + S_B = 2Nk \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3Nh^2} \right)^{3/2} \right] + 2Nk \ln N + 2 \frac{3}{2} Nk$$

混合后, 系统的体积为 $2V$, 粒子数为 $2N$, 能量为 $2E$, 于是, 熵为

$$\begin{aligned} S_f &= (2N)k \ln \left[\frac{2V}{2N} \left(\frac{4\pi m(2E)}{3(2N)h^2} \right)^{3/2} \right] + (2N)k \ln(2N) + \frac{3}{2}(2N)k \\ &= 2Nk \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3Nh^2} \right)^{3/2} \right] + 2Nk \ln N + 2Nk \ln 2 + 2 \frac{3}{2} Nk \\ &= S_A + S_B + 2Nk \ln 2 \end{aligned}$$

(b) 计算得到, 此时的熵为

$$S = Nk \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3Nh^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} Nk$$

则当体积为 $2V$, 粒子数为 $2N$, 能量为 $2E$ 时, S 变为 $2S$, 即混合后

$$S_f = S_A + S_B$$

(c) 混合后, Ar 和 Kr 的体积均变为 $2V$, 其他不变, 所以, 混合后的熵为

$$S_f = N_0 k \ln \left[\frac{2V}{N_0} \left(\frac{4\pi m_{\text{Ar}} E_{\text{Ar}}}{3N_0 h^2} \right)^{3/2} \right] + N_0 k \ln \left[\frac{2V}{N_0} \left(\frac{4\pi m_{\text{Kr}} E_{\text{Kr}}}{3N_0 h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} 2N_0 k$$

混合熵是

$$S_f - S_i = N_0 k \ln 2$$

与 (b) 不同之处在于, (b) 涉及的相同的粒子, 所以, 混合后, 是 $2N$ 个粒子占据了 $2V$ 的空间; 这里, 涉及两种不同的粒子, 混合后, 每种粒子都占据了 $2V$ 空间, 因为粒子之间没有相互作用, 各自的能量不变 (实际上, 两种气体的能量是相同的).

13. 试证明由正则分布计算的平均能量可以通过对于正则配分函数的对数求导得到, 给出具体公式.

解: 平均能量

$$\langle E \rangle = \sum_E E \rho(E) = \frac{1}{Z_C} \int dE E \frac{d\Omega(E)}{dE} e^{-\beta E} = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}$$

14. 正则配分函数

$$Z_C = \int d\omega e^{-\beta H}$$

其中 $d\omega = \frac{1}{N! h^{3N}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \cdots d\mathbf{p}_N$, H 是系统的哈密顿量, $\beta = \frac{1}{kT}$. 试证明

$$F = -kT \ln Z_C$$

对应于热力学中的特性函数亥姆霍茨自由能.

解:

系统微观总能量的系综平均值

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z_C} \sum_s E_s e^{-\beta E_s} = -\frac{\partial \ln Z_C}{\partial \beta}$$

其中 E_s 为状态 s 的能量. 对于系统中的参量 y , 定义为广义位移, 与此对应有广义力 Y

$$Y = \frac{1}{Z_C} \sum_s \frac{\partial E_s}{\partial y} e^{-\beta E_s} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_C}{\partial y}$$

这个公式的一个重要特例就是系统的压强

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

注意到系统的正则配分函数是 β 和广义位移 y 的函数, 所以一定有

$$d \ln Z_C = \frac{\partial \ln Z_C}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Z_C}{\partial y} dy$$

因此, 利用上面的系统内能和广义力的统计表达式, 得到

$$\begin{aligned} d \ln Z_C &= -\langle E \rangle d\beta - \beta Y dy \\ &= -d(\langle E \rangle \beta) + \beta d\langle E \rangle - \beta Y dy \end{aligned}$$

即

$$\beta (d\langle E \rangle - Y dy) = d(\ln Z_C + \beta E)$$

这个式子说明 β 是微分式 $dE - Y dy$ 的一个积分因子.

热力学基本等式为

$$d\langle E \rangle = T dS + Y dy$$

或改写为

$$dS = \frac{1}{T} (d\langle E \rangle - Y dy)$$

比较得, β 与 $\frac{1}{T}$ 成正比, 其比例系数须另外确定. 通过具体计算理想气体的相关物理量, 可以把这个比例系数完全确定下来, 即 $\beta = \frac{1}{kT}$, 同时熵的表达式为 (精确到一个任意可加常数 S_0)

$$S = k (\ln Z_C + \beta \langle E \rangle) = k \left(\ln Z_C - \beta \frac{\partial \ln Z_C}{\partial \beta} \right)$$

而自由能为

$$F = \langle E \rangle - TS = -kT \ln Z_C$$

15. 巨正则配分函数

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\omega_N e^{-\beta(H_N - \mu N)}$$

其中 $d\omega_N = \frac{1}{N! h^{3N}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \cdots d\mathbf{p}_N$, H_N 是系统的粒子数为 N 时的哈密顿量, $\beta = \frac{1}{kT}$, μ 是化学势. 试证明

$$\Omega_G = -kT \ln Z_G$$

对应于热力学中的特性函数广势函数.

解: 巨正则系综所对应的系统是一个具有固定化学势 μ 、体积 V (或一般的一个广义位移 y) 和温度 T 的宏观系统. 巨配分函数为

$$Z_G(\beta, V, \alpha) = \sum_N \sum_{\{s\}} e^{-\beta E_s - \alpha N} \quad (12.2.6)$$

这里, 它的热力学公式的推导与正则系综的情形类似, 我们得到如下的热力学公式

$$\begin{aligned}\langle N \rangle &= -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \\ \langle E \rangle &= -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \\ Y &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y} \\ S &= k \left(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)\end{aligned}$$

其中 Z_G 是系统的巨配分函数, 它是 α, β, V (或任意给定广义位移 y) 的函数. 与热力学基本等式的比较告诉我们

$$\begin{aligned}\beta &= \frac{1}{kT} \\ \alpha &= -\frac{\mu}{kT}\end{aligned}$$

广势函数为

$$\Omega_G = \langle E \rangle - TS - \mu \langle N \rangle = -kT \ln Z_G$$

16. 如果每个粒子只能处于三个微观状态 1、2 和 3, 对应的能量为 0、 ε 和 2ε 。如果 N 个这样的粒子构成一个宏观系统并达到平衡。若系统的温度为 T , 求出其正则配分函数, 自由能, 熵, 内能和热容量。能否用巨正则系综研究这个问题? 为什么?

解: 正则配分函数 Z_C 为

$$Z_C = \sum_{N_1+N_2+N_3=N} \frac{N!}{N_1!N_2!N_3!} e^{-\beta\varepsilon N_2 - 2\beta\varepsilon N_3} = (1 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{2\beta\varepsilon})^N$$

自由能

$$F = -kT \ln Z_C = -NkT \ln (1 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{2\beta\varepsilon})$$

熵

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk \ln (1 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{2\beta\varepsilon}) + Nk\beta\varepsilon \frac{e^{-\beta\varepsilon} + 2e^{-2\beta\varepsilon}}{1 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{2\beta\varepsilon}}$$

内能

$$E = F + TS = N\varepsilon \frac{e^{-\beta\varepsilon} + 2e^{-2\beta\varepsilon}}{1 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{2\beta\varepsilon}}$$

热容量

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = N \frac{\varepsilon^2}{kT^2} \frac{(e^{-\beta\varepsilon} + 2e^{-2\beta\varepsilon})^2}{(1 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{2\beta\varepsilon})^2} + N \frac{\varepsilon^2}{kT^2} \frac{e^{-\beta\varepsilon} + 4e^{-2\beta\varepsilon}}{1 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{2\beta\varepsilon}}$$

在这个问题中, 确定系统大小的变量是粒子数和能量, 如果这两个量均不给定, 系统就没有大小的标度了. 所以, 不能用巨正则系综. 一般的粒子问题, 还有一个确定系统大小的量体积.

17. 如果每个粒子只能处于三个微观状态 1、2 和 3, 对应的能量为 0、 ε 和 2ε . 如果 N 个这样的粒子构成一个宏观系统并达到平衡. 若给定系统的平均能量 $\langle E \rangle$, 讨论温度 T 与平均能量 $\langle E \rangle$ 的关系, 当平均能量从 0 增加到其上限 $2N\varepsilon$ 时, 温度如何变化? (定量计算可能需要做数值计算)

解: 正则配分函数为

$$Z_C = \sum_{N_1+N_2+N_3=N} \frac{N!}{N_1!N_2!N_3!} e^{-\beta N_2\varepsilon + N_3\varepsilon} = (1 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon})^N$$

求得平均能量为

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z_C}{\partial \beta} = N\varepsilon \frac{e^{-\beta\varepsilon} + 2e^{-2\beta\varepsilon}}{1 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon}}$$

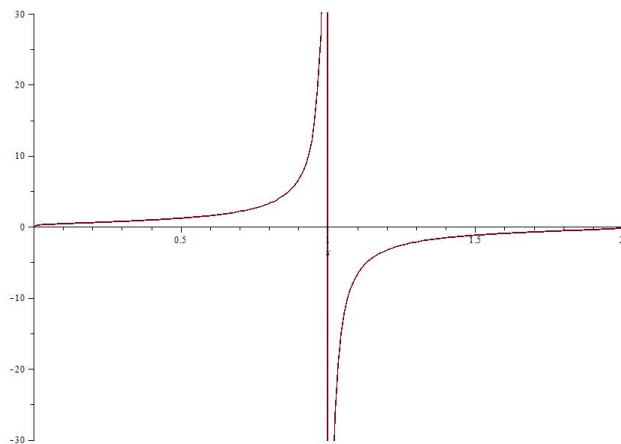
求解上式 (上式化简后为一元二次方程), 可得,

$$e^{-\beta\varepsilon} = \frac{1}{2} \frac{\frac{\langle E \rangle}{N\varepsilon} - 1 + \sqrt{1 + 6\frac{\langle E \rangle}{N\varepsilon} - 3\left(\frac{\langle E \rangle}{N\varepsilon}\right)^2}}{2 - \frac{\langle E \rangle}{N\varepsilon}}$$

即

$$\frac{\varepsilon}{kT} = \ln 2 - \ln \left[\frac{\frac{\langle E \rangle}{N\varepsilon} - 1 + \sqrt{1 + 6\frac{\langle E \rangle}{N\varepsilon} - 3\left(\frac{\langle E \rangle}{N\varepsilon}\right)^2}}{2 - \frac{\langle E \rangle}{N\varepsilon}} \right]$$

当 $\frac{\langle E \rangle}{N\varepsilon} = 0$ 时, $\frac{\varepsilon}{kT} = \infty$, $T = 0$. 当 $\frac{\langle E \rangle}{N\varepsilon} = 2$ 时, $\frac{\varepsilon}{kT} = -\infty$, $T = -0$. 当 $\frac{\langle E \rangle}{N\varepsilon} = 1$ 时, $\frac{\varepsilon}{kT} = 0$, $T = \infty$. $\frac{kT}{\varepsilon}$ 与 $\frac{\langle E \rangle}{N\varepsilon}$ 的关系如图所示.



18. 通过粒子对于容器壁的作用, 试求出理想气体压强的表达式.

19. 熵的统计表达式定义为

$$S = k \ln \Omega$$

Ω 是微观状态数, 在给定粒子数和能量时, 平衡态对应于 Ω 的极大值. 若给定粒子数和温度, 如何确定系统的平衡态? 设想一系统只有两个单粒子能级, 其能级分别是 0 和 ε , 处于为 $kT = \frac{1}{2}\varepsilon$ 的环境并达到平衡, 系统中有 10^{20} 个粒子, 若低能级的粒子数的分布偏离平衡分布 10^{-5} , 即 $\frac{|\delta N_1|}{N_1} = 10^{-5}$, 试求熵的改变. 计算超过上述偏离的所有可能的宏观状态出现的概率.

解: 由题意, 给出的是温度, 此时, 平衡是由

$$\ln \Omega - \beta E$$

的极大所确定. 其中

$$\Omega = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}, \quad E = (N - N_1)\varepsilon$$

求极大, 得到

$$N_1 = \frac{N}{1 + e^{-2}}, \quad N_2 = N - N_1 = \frac{Ne^{-2}}{1 + e^{-2}}$$

在极大点附件展开

$$\ln \Omega - \beta E = \ln W_0 - 2 \frac{Ne^{-2}}{1 + e^{-2}} - \frac{1}{2} A^2 (\delta N_1)^2 + \dots$$

其中 $A = \frac{d^2 \ln W}{dN_1^2} = \frac{1 + e^{-2}}{\sqrt{N}e} = 3.1 \times 10^{-10}$.

于是, 宏观态的概率

$$P \propto e^{\ln \Omega - \beta E} \propto e^{-\frac{1}{2} A^2 (\delta N_1)^2}$$

所有可能超出 $\frac{|\delta N_1|}{N_1} = 10^{-5}$ 的宏观态出现的概率为

$$p = \frac{\int_{10^{-5} N_1}^{\infty} e^{-\frac{1}{2} A^2 (\delta N_1)^2} d\delta N_1}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{1}{2} A^2 (\delta N_1)^2} d\delta N_1} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{A}{\sqrt{2}} 10^{-5} N_1\right)$$

其中, erf 是误差函数, 对于大的 x , 有

$$\operatorname{erf}(x) \approx 1 - \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} + \dots\right) e^{-x^2}$$

于是

$$p \approx e^{-\frac{A^2}{2} 10^{-10} N_1^2} \approx e^{-10^{-10}} = 0$$

20. 把 N 个可分辨的球放入两个盒子, 每一种放法作为一个微观状态.

(a), 证明总的微观状态数为 $\Omega = 2^N$. 如果 $N = 4$, 列出每一种微观状态.

(b), 若在一个盒子放入 N_1 个球, 另一个放入 $N - N_1$ 个球, 求出其微观状态数 $\Omega(N_1)$, 并证明

$$\sum_{N_1=0}^N \Omega(N_1) = \Omega = 2^N$$

(c), 设 $N \gg 1$, 求出使 $\Omega(N_1)$ 取极大的 $N_1 = \langle N \rangle_1$.

(d), 分别对于 $N = 10, N = 100, N = 10000$, 计算 $\langle N \rangle_1 - \Delta \leq N_1 \leq \langle N \rangle_1 + \Delta$ 范围内的微观状态数与总微观状态数之比. Δ 可选为 $0.1 \langle N \rangle_1$.

(e), 如果 $N = 2 \times 10^{23}, \Delta = 10^{-10} \langle N \rangle_1$, 试计算 $\langle N \rangle_1 - \Delta \leq N_1 \leq \langle N \rangle_1 + \Delta$ 范围内的微观状态数与总微观状态数之比.

解: (a), 每个粒子可以放入两个盒子中的任一个, 有两种放法. 每个粒子的放置是独立的, 所以

$$\Omega = 2^N$$

当 $N = 4$ 时, 用数字 1, 2, 3, 4 表示四个粒子, 则放置方式为

1,2,3,4					1, 2, 3		4		1, 2, 4		3		1, 3, 4		2
2, 3, 4		1		1, 2		3, 4		1, 3		2, 4		1, 4		2, 3	
2, 3		1, 4		2, 4		1, 3		3, 4		1, 2		4		1, 2, 3	
3		1, 2, 4		2		1, 3, 4		1		2, 3, 4				1, 2, 3, 4	

由上述放置方式, 可得 $\Omega(N_1)$ 为

$$\Omega(4) = \Omega(0) = 1; \quad \Omega(3) = \Omega(1) = 4; \quad \Omega(2) = 6$$

显然:

$$\Omega(0) + \Omega(1) + \Omega(2) + \Omega(3) + \Omega(4) = 2^4 = 16$$

(b) 此微观状态数为从 N 个球中取出 N_1 个球的取法数

$$\Omega(N_1) = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}$$

$$\sum_{N_1=0}^N \Omega(N_1) = \sum_{N_1=0}^N \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} = (1 + 1)^N = 2^N$$

上面利用了二项式展开公式

$$(a + b)^N = \sum_{N_1=0}^N \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} a^{N_1} b^{N - N_1}$$

(c) 利用斯特林公式

$$\ln \Omega(N_1) = N \ln N - N_1 \ln N_1 - (N - N_1) \ln(N - N_1)$$

对 N_1 求导并令其为 0, 得到

$$-\ln N_1 + \ln(N - N_1) = 0$$

解得

$$\langle N \rangle_1 = \frac{N}{2}$$

(c) $N = 10, \Delta = 1$

$$2^{-10}(\Omega(4) + \Omega(5) + \Omega(6)) = \frac{21}{32} = 0.656$$

$N = 100, \Delta = 10$

$$2^{-100} \sum_{N_1=40}^{60} \Omega(N_1) = 0.965$$

$N = 10000, \Delta = 1000$

$$2^{-10000} \sum_{N_1=4000}^{6000} \Omega(N_1) = 1.0000$$

对于 $N = 10000$, 直接计算有较大的困难, 需要用斯特林公式. 斯特林公式对于 $\ln N!$ 的结果比较精确, 但因为涉及几个阶乘的乘除, 所以需要比较精确的斯特林公式

$$\ln N! = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N) + \frac{1}{12N}$$

求和时, 把 2^{-N} 与每一项相乘. 先用斯特林公式算出每一项的对数, 再取 e 指数相加, 这样, 求和中的每一项都是比价合理的数字.

当然, 直接计算也是可行的, 在 Maple 中直接计算大约几分钟时间. 直接用整数计算并化为浮点数, 大约为 0.99... 至少 39 个 9.

(e) 当 $N = 2 \times 10^{23}$, 直接求和的计算量太大, 此时, 相对于这个大数, N_1 的改变实际上可视为连续. 在 $\langle N \rangle_1 - \Delta$ 和 $\langle N \rangle_1 + \Delta$ 之间的微观状态数为

$$\Omega_{\Delta} = \int_{\langle N \rangle_1 - \Delta}^{\langle N \rangle_1 + \Delta} dN_1 \Omega(N_1) = \int_{\langle N \rangle_1 - \Delta}^{\langle N \rangle_1 + \Delta} dN_1 e^{\ln N! - \ln N_1! - \ln(N - N_1)!}$$

利用最陡下降法计算积分, 对 e 指数上的部分求极大, 并在极大处, 即 $N_1 = \frac{N}{2}$ 展开

$$\ln N! - \ln N_1! - \ln(N - N_1)! = N \ln 2 + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{4}{2\pi N} \right) - \frac{2}{N} \left(N_1 - \frac{N}{2} \right)^2$$

这里. 我们用如下的斯特林公式

$$\ln N! = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N)$$

当 N 很大时, 对于仅仅计算 $\ln N!$, 上式的最后一项完全可以忽略, 但是, 如果是计算 $N!$, 如这里的计算, 则应该保留到上式, 这是因为 $\frac{1}{2} \ln(2\pi N)$ 转到 N 的计算上是乘以一个 $\sqrt{(2\pi N)}$ 的因子. 这是一个倍数关系. 这样

$$\begin{aligned} \Omega_{\Delta} &= \int_{\langle N \rangle_1 - \Delta}^{\langle N \rangle_1 + \Delta} dN_1 e^{\ln N! - \ln N_1! - \ln(N - N_1)!} \\ &= e^{N \ln 2 + \frac{1}{2} \ln(\frac{2}{\pi N})} \int_{-\Delta}^{\Delta} dN'_1 e^{-\frac{2}{N} N_1'^2} \\ &= 2^N \sqrt{\frac{1}{\pi}} \int_{-\sqrt{2}\Delta/\sqrt{N}}^{\sqrt{2}\Delta/\sqrt{N}} dx e^{-x^2} \end{aligned}$$

在上式中, 我们分别做了代换 $N'_1 = N_1 - \frac{N}{2}$ 以及 $x = \frac{\sqrt{2}N'_1}{\sqrt{N}}$.

利用误差函数的定义

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2}$$

和余误差函数的定义

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$$

可得

$$\frac{\Omega_{\Delta}}{\Omega} = \operatorname{erf}\left(\sqrt{2}\Delta/\sqrt{N}\right) = 1 - \operatorname{erfc}\left(\sqrt{2}\Delta/\sqrt{N}\right)$$

当 $\Delta = 10^{-10}N$, $\sqrt{2}\Delta/\sqrt{N} = 10^{-10}\sqrt{2N} \approx 63$, 而

$$\operatorname{erfc}(63) = 1.7 \times 10^{-1726}$$

所以, $\frac{\Omega_{\Delta}}{\Omega} = 1$, 即在 $\langle N \rangle_1$ 附近 10^{-10} 范围的微观状态数已经等于总的状态数了. 事实上 $\operatorname{erfc}(3) \approx 2 \times 10^{-5}$, 而对应的 $\Delta = 5 \times 10^{-12}N$. 也就是说在 $\langle N \rangle_1$ 附近 $5 \times 10^{-12}N$ 范围的微观状态数已经在 4 位有效数字的精度下为总的微观状态数.

21. N 个单元沿一直线相互连接成一个链, 每个单元可以有两种状态, 分别为长度为 a , 能量为 0 的 a 状态和长度为 $b > a$ 和能量为 $\varepsilon > 0$ 的 b 状态, 链的两端以拉力 f 作用. 试求链的长度 L 与力 f 的关系.

解: 这里先用概念上比较清楚的方法来做. 代替给定力 f , 设想给定链的长度 L , 这也就给定了能量 E .

$$L = N_1 b + (N - N_1)a, \quad N_1 = \frac{L - Na}{b - a}$$

总的能量为

$$E = N_1 \varepsilon_0 = \frac{L - Na}{b - a} \varepsilon_0$$

熵为

$$S = k \ln \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} = Nk \ln N - N_1 k \ln N_1 - (N - N_1) \ln(N - N_1)$$

给定温度 T 下, 亥姆霍兹自由能为

$$F = E - TS = N_1 \varepsilon_0 + kTN_1 \ln N_1 + kT(N - N_1) \ln(N - N_1) - NkT \ln N$$

于是, 作用在链上的力

$$\begin{aligned} f &= \frac{\partial F}{\partial L} = \frac{1}{b - a} \frac{\partial F}{\partial N_1} \\ &= \frac{1}{b - a} \left(\varepsilon_0 + kT \ln \frac{N_1}{N - N_1} \right) \\ &= \frac{1}{b - a} \left(\varepsilon_0 + kT \ln \frac{L - Na}{Nb - L} \right) \end{aligned}$$

解出 L , 得到

$$L = N \frac{a + be^{\frac{f(b-a)}{kT} - \frac{\varepsilon_0}{kT}}}{1 + e^{\frac{f(b-a)}{kT} - \frac{\varepsilon_0}{kT}}}$$

另一种做法, 求配分函数, 注意到 L 对应于 V , f 对应于 $-p$

$$\begin{aligned} Z_{TP}(T, f, N) &= \sum_{N_1} \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} e^{-(N_1 \varepsilon_0 - fN_1(b-a) - fNa)/kT} \\ &= e^{fNa/kT} (1 + e^{-(\varepsilon_0 - f(b-a))/kT})^N \end{aligned}$$

吉布斯自由能

$$G(T, f, N) = -kT \ln Z_{TP}(T, f, N) = -NkT \ln (1 + e^{-(\varepsilon_0 - f(b-a))/kT}) - fNa$$

$$L = -\frac{\partial G}{\partial f} = Na + N \frac{(b-a)e^{-(\varepsilon_0 - f(b-a))/kT}}{1 + e^{-(\varepsilon_0 - f(b-a))/kT}} = N \frac{a + be^{\frac{f(b-a)}{kT} - \frac{\varepsilon_0}{kT}}}{1 + e^{\frac{f(b-a)}{kT} - \frac{\varepsilon_0}{kT}}}$$

22. 具有排斥相互作用的粒子的流体可以用所谓格子模型来近似讨论. 设想把容器划分成 N 个小格子, 每个格子的体积是 v . 如果格子中没有粒子或只有一个粒子, 对应的能量是 0, 如果有两个粒子, 对应的能量是 ε . 不容许每个格子有两个以上的粒子占据. 利用巨正则系综计算每个格子的平均能量, 粒子的平均占据数 c (等于平均粒子数除以格子数 N) 和压强 P , 表示为化学势和温度的函数. 在 c 很小和 c 接近其最大值的条件下, 给出每个格子的平均能量和压强作为温度 T 和 c 的函数.

23. N 个粒子的系统的哈密顿 (能量函数) 为

$$H = \sum_{i=1}^N A_i |\mathbf{p}_i|^s + B_i |\mathbf{q}_i|^t$$

A_i 和 B_i 是参数, 每个粒子可以不一样, 粒子不是全同的. \mathbf{p}_i 和 \mathbf{q}_i 是 i 粒子的动量和坐标, s 和 t 为正整数. 给定系统的温度为 T . 试计算其平均能量和热容量. 当 $s = t = 2$ 时, 对应于一系列可分辨的简谐振子, 请给出这种特殊情况下的平均能量和热容量.

解: 由位力定理

$$\left\langle \mathbf{q}_i \cdot \frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}_i} \right\rangle = \left\langle \mathbf{p}_i \cdot \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \right\rangle = 3kT$$

这里, 3 来自 \mathbf{q}_i 的三个分量.

$$\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}_i} = t B_i |\mathbf{q}_i|^{t-1} \frac{\mathbf{q}_i}{|\mathbf{q}_i|}$$

于是

$$\left\langle \mathbf{q}_i \cdot \frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}_i} \right\rangle = t \langle B_i |\mathbf{q}_i|^t \rangle = 3kT$$

即

$$\langle B_i |\mathbf{q}_i|^t \rangle = \frac{3}{t} kT$$

同理

$$\langle A_i |\mathbf{p}_i|^s \rangle = \frac{3}{s} kT$$

于是, 平均能量

$$\langle H \rangle = \sum_{i=1}^N (\langle A_i |\mathbf{p}_i|^s \rangle + \langle B_i |\mathbf{q}_i|^t \rangle) = \left(\frac{1}{s} + \frac{1}{t} \right) 3NkT$$

热容量

$$C = \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial T} = \left(\frac{1}{s} + \frac{1}{t} \right) 3Nk$$

当 $s = t = 2$ 时, 得到

$$\langle H \rangle = 3NkT, \quad C = 3Nk$$

即能量均分定理的结果.

24. 硬球气体是指半径为 a 的硬球构成的气体, 当两个硬球的球心距离大于 $2a$ 时, 相互作用势为 0, 否则为无穷大, 即

$$u(r) = \begin{cases} 0, & r > 2a \\ \infty, & r \leq 2a \end{cases}$$

计算此系统的第二位力系数 $a_2 = -\frac{1}{2\lambda^3} \int d^3r f(r)$.

解: 由 u 的形式可知, 当 $r < 2a$ 时,

$$f(r) = -1$$

$r > 2a$ 时, $f(r) = 0$, 于是

$$\int d^3r f(r) = -4\pi \int_0^{2a} r^2 dr = -\frac{32\pi}{3} a^3$$

由此得到第二位力系数为

$$a_2 = -\frac{1}{2\lambda^3} \int d^3r f(r) = 4 \frac{4\pi}{3\lambda^3} a^3 = \frac{4v}{\lambda^3}$$

这里 $v = \frac{4\pi}{3\lambda^3} a^3$ 为硬球的体积.

25. 研究电介质气体. 设电介质气体由 N 个具有沿其轴向电偶极矩 \mathbf{d} 的刚性线状分子构成, 体积为 V , 绕过质心且垂直于分子的转动惯量为 I , 在球坐标下, 分子的动能为

$$T = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}I(\dot{\theta}^2 + \sin^2\theta\dot{\phi}^2)$$

其中 \mathbf{v} 为分子的质心速度, θ 和 ϕ 为分子在球坐标中的取向角. 现在 z 方向加一静电场 \mathbf{E} , 则分子在电场中的势能为 $-\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}$. 以分子的质心位置 \mathbf{r} , 取向角 θ 和 ϕ 为广义坐标, 写出单个分子的哈密顿量. 如果完全忽略分子之间的相互作用, 计算分子的配分函数, 热容量和系统的电极化强度 (即单位体积的平均电偶极矩), 在高温极限下 ($\frac{dE}{kT} \ll 1$), 简化所得结果.

解: 分子的拉格朗日函数为

$$L = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}I(\dot{\theta}^2 + \sin^2\theta\dot{\phi}^2) + \mathbf{d} \cdot \mathbf{E}$$

广义动量

$$\mathbf{p} = \frac{\partial L}{\partial \mathbf{v}} = m\mathbf{v}, \quad p_\theta = \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} = I\dot{\theta}, \quad p_\phi = \frac{\partial L}{\partial \dot{\phi}} = I \sin^2\theta \dot{\phi}$$

解出

$$\mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{m}, \quad \dot{\theta} = \frac{p_\theta}{I}, \quad \dot{\phi} = \frac{p_\phi}{I \sin^2\theta}$$

分子的哈密顿量为

$$H = \mathbf{p} \cdot \mathbf{v} + p_\theta \dot{\theta} + p_\phi \dot{\phi} - L$$

把广义速度代换为广义动量, 得到

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2L} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right) - dE \cos \theta$$

单分子的配分函数

$$Z = \frac{1}{h^5} \int dp dr dp_\theta d\theta dp_\phi d\phi e^{-\beta H}$$

哈密顿不依赖 r 和 ϕ , 且对于 p, r, p_θ 为简单的二次项, 注意到 ϕ 的变化范围是 $[0, 2\pi]$, 完成对 p, r, p_θ, ϕ 的积分, 得到

$$Z = \frac{2\pi V}{h\lambda^4} \sqrt{\frac{I}{m}} \int dp_\phi d\theta e^{-\beta \left(\frac{p_\phi^2}{2I \sin^2 \theta} - dE \cos \theta \right)}$$

再对 p_ϕ 积分, 得到

$$Z = \frac{2\pi V}{h\lambda^4} \frac{I}{m} \sqrt{\frac{2\pi I}{\beta}} \int d\theta |\sin \theta| e^{\beta dE \cos \theta}$$

在 θ 的变化范围 $[0, \pi]$ 之内, $\sin \theta \geq 0$, 所以上式的绝对值符号可以拿掉. 最后对 θ 积分, 得到

$$Z = \frac{2\pi V}{h\lambda^4} \sqrt{\frac{I}{m}} \frac{\sqrt{2\pi I}}{\sqrt{\beta} dE} (e^{\beta dE} - e^{-\beta dE}) = \frac{V}{\lambda^3} \frac{(2\pi)^2 I}{h^2 \beta^2 dE} (e^{\beta dE} - e^{-\beta dE})$$

于是, 整个系统的配分函数为

$$Z_c = \frac{Z^N}{N!} = \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}} \left[\frac{(2\pi)^2 I}{h^2 \beta^2 dE} (e^{\beta dE} - e^{-\beta dE}) \right]^N$$

自由能

$$F = -\frac{N}{\beta} \ln Z_c = F_{id} + \frac{2N}{\beta} \ln \beta - \frac{N}{\beta} \ln (e^{\beta dE} - e^{-\beta dE}) - \frac{N}{\beta} \ln \left(\frac{(2\pi)^2 I}{h^2 dE} \right)$$

其中 F_{id} 是单原子理想气体的自由能. 内能 (这里用 U 表示, 以与电场强度区分)

$$U = \frac{\partial \beta F}{\partial \beta} = \frac{3}{2} NkT + 2NkT - NdE \coth \frac{dE}{kT} = \frac{7}{2} NkT - NdE \coth \frac{dE}{kT}$$

对 T 求导, 得热容量

$$C_V = \frac{7}{2} k - \frac{Nd^2 E^2}{kT^2 \sinh^2 \frac{dE}{kT}}$$

高温极限下, $\frac{dE}{kT} \ll 1$, $\sinh \frac{dE}{kT} = \frac{dE}{kT}$, 热容量成为

$$C_V = \frac{7}{2} k - Nk = \frac{5}{2} k$$

电极化强度为

$$P = -\frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial E} = \frac{Nd}{V} \left(\coth \frac{dE}{kT} - \frac{kT}{dE} \right)$$

高温极限下, $\frac{dE}{kT} \ll 1$, $\coth \frac{dE}{kT} = \frac{kT}{dE} + \frac{1}{3} \frac{dE}{kT}$

$$P = \frac{Nd}{V} \frac{1}{3} \frac{dE}{kT} = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \frac{d^2}{kT} E$$

12.3 第三章习题解答

1. 简谐振子的哈密顿量是

$$H = \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right)$$

其中 $[a, a^\dagger] = 1$, 计算其配分函数, 自由能, 熵, 热容量.

解: 哈密顿的本征值为

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega$$

对应的本征矢量是 $|n\rangle$.

$$\begin{aligned} Z &= \text{Tr} e^{-\beta H} = \sum_{n=0}^{\infty} \langle n | e^{-\beta H} | n \rangle \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar\omega (n + \frac{1}{2})} \\ &= \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta \hbar\omega}}{1 - e^{-\beta \hbar\omega}} \end{aligned}$$

自由能

$$F = \frac{1}{2} \hbar\omega + kT \ln(1 - e^{-\beta \hbar\omega})$$

熵

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = -k \ln(1 - e^{-\beta \hbar\omega}) + \frac{\hbar\omega}{T} \frac{e^{-\beta \hbar\omega}}{1 - e^{-\beta \hbar\omega}}$$

内能

$$E = F + TS = \frac{1}{2} \hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta \hbar\omega} - 1}$$

当 $T \rightarrow 0$,

$$E = \frac{1}{2} \hbar\omega$$

当 $T \rightarrow \infty$,

$$E \rightarrow \frac{1}{2} \hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{\beta \hbar\omega} \rightarrow kT$$

热容量

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\hbar^2 \omega^2 e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{kT^2 \left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \right)^2}$$

当 $T \rightarrow 0$,

$$C \rightarrow \frac{\hbar^2 \omega^2}{kT^2} e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \rightarrow 0$$

当 $T \rightarrow \infty$,

$$C \rightarrow k$$

即回到经典结果.

2. 黑体辐射

- (a). 波矢 \mathbf{k} 的电磁波模的频率 $\omega_{\mathbf{k}} = ck$. 在体积为 V 的容器中有 $\frac{2Vd^3k}{(2\pi)^3}$ 个这种模式存在于给定波矢附近 d^3k 的区域中. 系统的哈密顿量为 $\sum \hbar\omega_{\mathbf{k}}n_{\mathbf{k}}$, 其中 $n_{\mathbf{k}}$ 为波矢 \mathbf{k} 对应模式中的激发的光子数. 证明空腔电磁辐射的亥姆霍兹自由能为

$$F = \frac{Vk_B T}{(\pi^2 c^3)} \int_0^\infty \omega^2 d\omega \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega})$$

- (b). 通过比较关于压强 $P = -\partial F/\partial V$ 和内能 $E = \partial(\beta F)/\partial\beta$ 的表达式, 证明

$$PV = \frac{E}{3}$$

3. 黑体辐射的能量密度分布为

$$u(\omega, T) = \frac{1}{V} \hbar\omega D(\omega) \bar{n}(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

试证明对所有频率求和的能量密度为

$$u(T) = \sigma T^4$$

试计算 σ 的数值.

解:

$$u(T) = \int_0^\infty u(\omega, T) d\omega = \frac{1}{\hbar^3 \beta^4 \pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{1}{\hbar^3 \pi^2 c^3} \frac{\pi^4}{15} k^4 T^4 = \sigma T^4$$

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{1}{\hbar^3 \pi^2 c^3} \frac{\pi^4}{15} k^4 = \frac{\pi^2 k^4}{15 \hbar^3 c^3} \\ &= \frac{3.14159^2 \times 1.38065^4 \times 10^{-92}}{15 \times 1.05457^3 \times 3^3 \times 10^{-78}} = 7.5657 \times 10^{-16} \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-4} \end{aligned}$$

4. 试证明, 在巨正则系综, 能够给出相同 $\langle H \rangle$ 和 $\langle N \rangle$ 的所有密度算符中, 巨正则分布给出的熵 $S = -k \text{Tr} \rho \ln \rho$ 为极大.

解: 设有另一密度算符 ρ' , 也能给出 $\text{Tr} \rho H = \langle H \rangle$ 和 $\text{Tr} \rho N = \langle N \rangle$, 考虑

$$\text{Tr} \rho' \ln \rho' - \text{Tr} \rho' \ln \rho$$

在 H 和 N 对角的表象下

$$\text{Tr} \rho' \ln \rho' - \text{Tr} \rho' \ln \rho = \sum_k \rho'_k \ln(\rho'_k / \rho_k) \geq 0$$

即

$$\begin{aligned} \text{Tr } \rho' \ln \rho' &\geq \text{Tr } \rho' \ln \rho \\ &= -\text{Tr } \rho' (\beta H + \alpha N + \ln Z_G) \\ &= -\beta \langle H \rangle - \alpha \langle N \rangle - \ln Z_G \\ &= -\text{Tr } \rho (\beta H + \alpha N + \ln Z_G) \\ &= \text{Tr } \rho \ln \rho \end{aligned}$$

即

$$\text{Tr } \rho' \ln \rho' \geq \text{Tr } \rho \ln \rho$$

$$S = -k \text{Tr } \rho \ln \rho \geq -k \text{Tr } \rho' \ln \rho'$$

5. 双原子分子的转动能为 (I 是双原子分子的转动惯量)

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

对应的简并度是 $2l+1$. 令 $T_r = \frac{\hbar^2}{2Ik}$ 为转动的特征温度, $T_v = \frac{\hbar\omega}{k}$ 为振动的特征温度. 试计算三种情形

$$(i) \quad T \ll T_r = \hbar^2/(2Ik) \ll \hbar\omega_v/k = T_v$$

$$(ii) \quad T_r \ll T \ll T_v$$

$$(iii) \quad T_r \ll T_v \ll T$$

的转动配分函数, 并由此计算热容量.

在求解第二种情形时可能用到欧拉求和公式:

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) = \int_0^{\infty} dx f(x) + \frac{1}{2}f(0) - \frac{1}{12}f'(0) + \frac{1}{720}f^{(3)}(0) + \dots$$

解: (i), 温度远小于振动和转动的特征温度, 必须用量子理论处理. 振动部分,

$$Z_v = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+\frac{1}{2})\frac{T_v}{T}} = \frac{e^{-\frac{T_v}{2T}}}{1 - e^{-\frac{T_v}{T}}}$$

内能

$$\varepsilon_v = -\frac{\partial \ln Z_v}{\partial(1/kT)} = \frac{1}{2}kT_v + kT_v \frac{e^{-\frac{T_v}{T}}}{1 - e^{-\frac{T_v}{T}}}$$

热容量

$$c_v = \frac{\partial \varepsilon_v}{\partial T} = k \frac{T_v^2}{T^2} \frac{e^{-\frac{T_v}{T}}}{\left(e^{-\frac{T_v}{T}} - 1\right)^2}$$

当 $T \ll T_v$ 时, 上式成为

$$c_v = k \frac{T_v^2}{T^2} e^{-\frac{T_v}{T}}$$

当 $T \gg T_v$ 时

$$c_v = k$$

在此处, $T \ll T_v$, 故

$$c_v = k \frac{T_v^2}{T^2} e^{-\frac{T_v}{T}}$$

转动配分函数为

$$Z_r = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-l(l+1)\frac{T_r}{T}}$$

因 $T \ll T_r$, 我们只需要保留上面求和的前两项

$$Z_r = 1 + 3e^{-\frac{2T_r}{T}}$$

内能

$$\varepsilon_r = -\frac{\partial \ln Z_r}{\partial (1/kT)} = \frac{6kT_r e^{-\frac{2T_r}{T}}}{1 + 3e^{-\frac{2T_r}{T}}} = 6kT_r e^{-\frac{2T_r}{T}}$$

热容量

$$c_r = 12k \frac{T_r^2}{T^2} e^{-\frac{2T_r}{T}}$$

(ii), 因 $T \ll T_v$, 仍然有

$$c_v = k \frac{T_v^2}{T^2} e^{-\frac{T_v}{T}}$$

利用欧拉求和公式, $f(l) = (2l+1)e^{-l(l+1)\frac{T_r}{T}}$,

$$f(0) = 1, \quad f'(0) = 2 - \frac{T_r}{T}, \quad f^{(3)}(0) = -12\frac{T_r}{T} + 12\frac{T_r^2}{T^2} - \frac{T_r^3}{T^3}$$

转动配分函数为

$$Z_r = \int_0^{\infty} dl (2l+1) e^{-l(l+1)\frac{T_r}{T}} + \frac{1}{3} + \frac{1}{15} \frac{T_r}{T} + \frac{1}{60} \frac{T_r^2}{T^2} - \frac{1}{720} \frac{T_r^3}{T^3}$$

$$\int_0^{\infty} dl (2l+1) e^{-l(l+1)\frac{T_r}{T}} = \int_0^{\infty} d(l(l+1)) e^{-l(l+1)\frac{T_r}{T}} = \frac{T}{T_r}$$

于是,

$$Z_r = \frac{T}{T_r} + \frac{1}{3} + \frac{1}{15} \frac{T_r}{T} + \frac{1}{60} \frac{T_r^2}{T^2} - \frac{1}{720} \frac{T_r^3}{T^3}$$

内能, 展开到同样阶

$$\varepsilon_r = -\frac{\partial \ln Z_r}{\partial (1/kT)} = k \left(T - \frac{1}{3} T_r \right) - \frac{1}{45} k T_r \frac{T_r}{T} - \frac{11}{540} k T_r \frac{T_r^2}{T^2}$$

热容量,

$$c_r = k + \frac{1}{45} k \frac{T_r^2}{T^2} + \frac{11}{270} k \frac{T_r^3}{T^3}$$

(iii) 此时,

$$c_v = c_r = k$$

6. 双原子分子的振动和转动之间有耦合, 其能级可以写成

$$E_{n,l} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) + \alpha l(l+1) \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

其中 $\hbar\omega \ll \frac{\hbar^2}{2I} \ll \alpha$. 试对于 $kT \ll \frac{\hbar^2}{2I}$ 和 $\hbar\omega > kT \gg \frac{\hbar^2}{2I}$ 两种情况计算其内能和热容量.

7. * 试分析密度矩阵非对角元的物理含义.
8. * 同核原子双原子分子在交换两个原子核时有全同粒子的对称性, 除氢分子外, 因其他分子的转动特征温度 T_r 均很小, 故量子效应并不重要. 氢分子的转动特征温度为 85.4K, 其量子效应非常明显. 1, 计算氢分子气体的平衡热容量与温度的关系. 2, 平衡热容量与实验结果不符, 试分析其原因并给出解决方案.
9. 简谐振子的哈密顿量是

$$H = \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right)$$

其中 $[a, a^\dagger] = 1$, 计算其配分函数, 自由能, 熵, 热容量.

解: 哈密顿的本征值为

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega$$

对应的本征矢量是 $|n\rangle$.

$$\begin{aligned} Z &= \text{Tr} e^{-\beta H} = \sum_{n=0}^{\infty} \langle n | e^{-\beta H} | n \rangle \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar\omega (n + \frac{1}{2})} \\ &= \frac{e^{-\frac{1}{2} \beta \hbar\omega}}{1 - e^{-\beta \hbar\omega}} \end{aligned}$$

自由能

$$F = \frac{1}{2}\hbar\omega + kT \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega})$$

熵

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = -k \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) + \frac{\hbar\omega}{T} \frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

内能

$$E = F + TS = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

当 $T \rightarrow 0$,

$$E = \frac{1}{2}\hbar\omega$$

当 $T \rightarrow \infty$,

$$E \rightarrow \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{\beta\hbar\omega} \rightarrow kT$$

热容量

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\hbar^2\omega^2 e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{kT^2 (e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1)^2}$$

当 $T \rightarrow 0$,

$$C \rightarrow \frac{\hbar^2\omega^2}{kT^2} e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \rightarrow 0$$

当 $T \rightarrow \infty$,

$$C \rightarrow k$$

即回到经典结果.

10. 定义:

$$g_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty \frac{x^{n-1} dx}{z^{-1}e^x - 1}, \quad 0 \leq z \leq 1$$

其中 $\Gamma(n)$ 为伽马函数, 研究在 $z \ll 1$ 和 $z \rightarrow 1$ 时 $g_n(z)$ 的行为, 通过数值计算, 做出 $g_{1/2}$, g_1 , $g_{3/2}$, g_{15} 的图.

解: $g_n(z)$ 的性质, 对于 $0 \leq z \leq 1$,

$$\begin{aligned} \frac{1}{z^{-1}e^x - 1} &= ze^{-x} \frac{1}{1 - ze^{-x}} \\ &= ze^{-x} \sum_{m=0}^{\infty} z^m e^{-mx} \\ &= \sum_{m=1}^{\infty} z^m e^{-mx} \end{aligned}$$

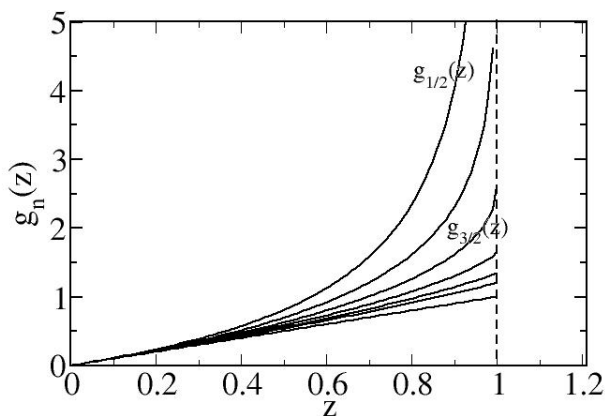


图 12.3.1: g_n 随 z 的变化关系, 从上到下依次为: $g_{1/2}$, g_1 , $g_{3/2}$, g_2 , $g_{5/2}$, g_3 , g_{20}

于是,

$$\begin{aligned}
 g_n(z) &= \sum_{m=1}^{\infty} \frac{z^m}{\Gamma(n)} \int_0^{\infty} x^{n-1} e^{-mx} dx \\
 &= \sum_{m=1}^{\infty} z^m \cdot \frac{1}{m^n} \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^{\infty} y^{n-1} e^{-y} dy \\
 &= \sum_{m=1}^{\infty} \frac{z^m}{m^n}
 \end{aligned} \tag{12.3.7}$$

当 $z \rightarrow 0$ 时, $g_n(z) \rightarrow z$. 当 $z = 1$ 时, $g_n(1) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^n} = \zeta(n)$ ($n > 1$), 当 $n \leq 1$ 时, $g_n(1)$ 发散. $g_n(z)$ 的一般形式如图所示. $z = 1$ 时的几个 $g_n(1)$ 的值为

$$\begin{aligned}
 g_{3/2}(1) &= 2.612 \cdots, & g_2(1) &= \frac{\pi^2}{6} \approx 1.645 \cdots, \\
 g_{5/2}(1) &= 1.341 \cdots, & g_3(1) &= 1.202 \cdots,
 \end{aligned}$$

11. 定义

$$f_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^{\infty} \frac{x^{n-1} dx}{z^{-1} e^x + 1}, \quad 0 \leq z \leq \infty$$

其中 $\Gamma(n)$ 为伽马函数, 研究在 $z \ll 1$ 和 $z \gg 1$ 时 $f_n(z)$ 的行为, 通过数值计算, 做出 $f_{1/2}$, f_1 , $f_{3/2}$ 的图.

解: $f_n(z)$ 定义为

$$f_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^{\infty} \frac{x^{n-1} dx}{z^{-1}e^x + 1} \quad (12.3.8)$$

把 $\frac{1}{z^{-1}e^x + 1}$ 展开

$$\frac{1}{z^{-1}e^x + 1} = \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m-1} z^m e^{-mx} \quad (12.3.9)$$

积分得

$$f_n(z) = \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m-1} \frac{z^m}{m^n} \quad (12.3.10)$$

当 $z \rightarrow 0$ 时, $f_n(z) \rightarrow z$.

对 (12.3.8) 式求导, 并分部积分, 可得

$$f'_n(z) = \frac{1}{z} f_{n-1}(z) \quad (12.3.11)$$

当 z 为较大的值时, 由 $z = e^y$, 其中 $y \equiv \beta\mu$. 因子 $(e^{x-y} + 1)^{-1}$ 当 $x < y$ 且 $y \rightarrow \infty$ 时趋于 1, 而当 $x > y$ 且 $y \rightarrow \infty$ 时趋于 0, 因此, 当 $y \rightarrow \infty$ 时, $(e^{x-y} + 1)^{-1}$ 是一个阶跃函数. 当温度较小, 从而 y 很大时, 可以用阶跃函数作为 $(e^{x-y} + 1)^{-1}$ 的零级近似, 在此基础上做展开.

$$\begin{aligned} \Gamma(n)f_n(y) &= \int_0^{\infty} \frac{x^{n-1} dx}{e^{x-y} + 1} \\ &= \int_0^{\infty} dx x^{n-1} \left[\theta(y-x) + \left(\frac{1}{e^{x-y} + 1} - \theta(y-x) \right) \right] \\ &= \frac{y^n}{n} + \int_0^{\infty} dx x^{n-1} \left(\frac{1}{e^{x-y} + 1} - \theta(y-x) \right) \end{aligned} \quad (12.3.12)$$

现在计算积分

$$\begin{aligned} I &\equiv \int_0^{\infty} dx x^{n-1} \left[\frac{1}{e^{x-y} + 1} - \theta(y-x) \right] \\ &= \int_0^y dx x^{n-1} \left(\frac{1}{e^{x-y} + 1} - 1 \right) + \int_y^{\infty} dx \frac{x^{n-1}}{e^{x-y} + 1} \end{aligned}$$

在第一个积分中, 令 $u = y - x$, 第二个积分中, 令 $u = x - y$, 得到

$$I = \int_y^0 du \frac{(y-u)^{n-1}}{1+e^u} + \int_0^{\infty} du \frac{(y+u)^{n-1}}{1+e^u}$$

在第一积分中, 由于 $y \gg 1$, 可令其趋于无穷大,^①

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\infty du \frac{(y+u)^{n-1} - (y-u)^{n-1}}{1+e^u} \\ &= \int_0^\infty \frac{1}{1+e^u} 2 \sum_{j=0}^{\infty} C_{2j+1}^{n-1} y^{n-1-(2j+1)} u^{2j+1} \end{aligned}$$

现在计算

$$\begin{aligned} \int_0^\infty du \frac{u^{2j+1}}{1+e^u} &= \int_0^\infty du e^{-u} u^{2j+1} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m e^{-mu} \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \int_0^\infty u^{2j+1} e^{-(m+1)u} du \\ &= \Gamma(2j+2) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m+1}}{m^{2j+2}} \end{aligned}$$

注意到

$$\sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m+1}}{m^l} = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^l} - 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2m)^l} = (1 - 2^{-(l-1)}) \zeta(l)$$

其中 $\zeta(l)$ 是黎曼 zeta 函数. 下面将要用到的前几个黎曼 zeta 函数的值为

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}, \quad \zeta(6) = \frac{\pi^6}{945}$$

于是, 最后可得

$$f_n(y) = \frac{y^n}{\Gamma(n+1)} \left[1 + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\Gamma(n+1)}{\Gamma(n+1-2j)} 2\zeta(2j) \left(1 - \frac{1}{2^{2j-1}} \right) y^{-2j} \right] \quad (12.3.13)$$

上式并不是一个严格的展开式, 因为在取 $y \rightarrow \infty$ 时已经有了近似, 忽略的项是指数形式的小项. 仔细的分析表明, (12.3.13) 式对于 $n = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$ 等是正确的, 这是因为忽略的项正比于 $\cos((n-1)\pi)$. 从而对于小的 z ,

$$f_n(z) \simeq z, \quad z \ll 1 \quad (12.3.14)$$

^① 当 $u > y$ 时, $(y-u)^{n-1} = (-1)^{n-1} (u-y)^{n-1} = e^{i\pm(n-1)\pi} (u-y)^{n-1}$, 所以此后的表达式并不严格正确, 当然, 误差仅仅限于 $u > y$ 的部分. 而这部分是 e^{-y} 量级的修正, 在目前的分析中可以略去. 严格分析的主要结果是

$$f_n(-y) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m+1}}{m^n} e^{-my}, \quad y > 0$$

$$f_n(y) = \cos((n-1)\pi) f_n(-y) + \frac{y^n}{\Gamma(n+1)} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2\tau_{2m}}{\Gamma(n+1-2m)} y^{n-2m}$$

这里

$$\tau_n \equiv \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m+1}}{m^n} = (1 - 2^{1-n}) \zeta(n)$$

其中 $\zeta(n)$ 是 Riemann zeta 函数.

对于大的 z

$$f_n(z) \simeq \frac{(\ln z)^n}{\Gamma(n+1)}, \quad z \gg 1 \quad (12.3.15)$$

$f_n(z)$ 的一般图象如图所示.

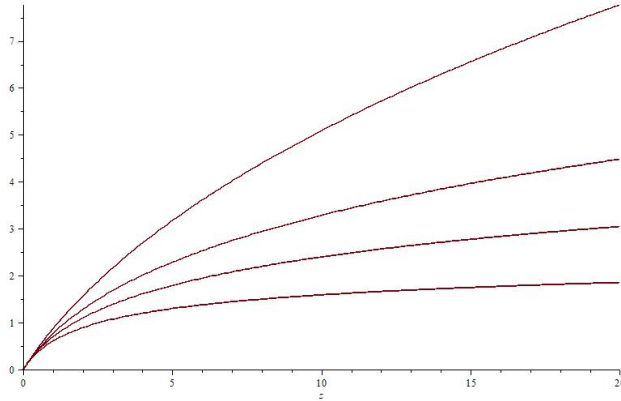


图 12.3.2: 费米函数 $f_n(z)$ 的图像, 从下到上, 依次为 $f_{1/2}(z)$, $f_1(z)$, $f_{3/2}(z)$, $f_{5/2}(z)$.

12. 光子气体是质量为 0 的玻色气体的特殊情况, 其能量与动量的关系为 $\varepsilon = \hbar\omega = \hbar ck$ 。光子数不守恒, 从而其化学势为 0. 写出光子气体的亥姆霍兹自由能 F , 内能 E 的积分表示式并证明

$$PV = \frac{E}{3}$$

光子气体会发生波色-爱因斯坦凝聚吗? 为什么?

光子气体的化学势为 0, 逸度 $z = 1$, 由玻色气体的广势函数的公式

解:

$$\Omega_G = -kT \ln \Xi = kT \sum_i \ln(1 - ze^{-\beta\varepsilon_i})$$

代入 $z = 1$ 及 $\varepsilon_i = \hbar ck$, 并把求和转换为对 \mathbf{k} 的积分, 得到

$$\Omega_G = kT \int \frac{V d^3k}{(2\pi)^3} \ln(1 - e^{-\beta\hbar ck})$$

完成对角度的积分, 并把对 k 的积分换为对 ε 的积分

$$\Omega_G = \frac{VkT}{2\pi^2} \int k^2 dk \ln(1 - e^{-\beta\hbar ck}) = \frac{VkT}{2\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty \varepsilon^2 d\varepsilon \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon})$$

由热力学公式, $pV = -\Omega_G$, 得压强的表达式为

$$p = -\frac{kT}{2\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty \varepsilon^2 d\varepsilon \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon})$$

对上式做分部积分

$$p = -\frac{kT}{2\pi^2\hbar^3c^3} \left[\frac{1}{3} \varepsilon^3 \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon}) \right]_0^\infty + \frac{1}{2\pi^2\hbar^3c^3} \frac{1}{3} \int_0^\infty \varepsilon^3 d\varepsilon \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{(1 - e^{-\beta\varepsilon})}$$

第一项为 0, 得到

$$p = \frac{1}{3} \frac{1}{2\pi^2\hbar^3c^3} \int_0^\infty \varepsilon^3 d\varepsilon \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{(1 - e^{-\beta\varepsilon})}$$

因化学势为 0, 所以亥姆霍兹自由能 F 与广势函数相同, 即

$$F = \frac{VkT}{2\pi^2\hbar^3c^3} \int_0^\infty \varepsilon^2 d\varepsilon \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon})$$

由内能公式

$$E = -T^2 \frac{\partial F/T}{\partial T} = \frac{V}{2\pi^2\hbar^3c^3} \int_0^\infty \varepsilon^3 d\varepsilon \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{(1 - e^{-\beta\varepsilon})}$$

与压强公式比较, 得到

$$pV = \frac{1}{3}E$$

平均光子数为

$$N = \frac{V}{2\pi^2\hbar^3c^3} \int_0^\infty \varepsilon^2 d\varepsilon \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1}$$

因光子数不守恒, 所以没有对于光子数的任何约束, 从而不存在玻色-爱因斯坦凝聚。

13. * 试证明二维玻色气体没有玻色-爱因斯坦凝聚。

解: 平均粒子数为:

$$\langle N \rangle = z \frac{\partial \ln \Xi}{\partial z} = \sum_i \frac{1}{z^{-1} e^{\beta\varepsilon_i} - 1}$$

上式求和转为积分

$$\sum_i \rightarrow \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} = \frac{1}{2\pi} \int \frac{1}{2} dk^2 = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d\varepsilon$$

于是:

$$\langle N \rangle = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{1}{z^{-1} e^{\beta\varepsilon} - 1}$$

当 $z = 1$ 时, 上述积分在 $\varepsilon = 0$ 附近的行为

$$\propto \int \frac{d\varepsilon}{\beta\varepsilon} \rightarrow \frac{1}{\beta} \ln \frac{1}{\varepsilon} \rightarrow \infty$$

这样, 就不会存在粒子数不守恒的问题, 也就不会有玻色凝聚。

14. * 试由巨正则分布推出费米气体和波色气体每个状态上粒子数的相对涨落.

解:

$$\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = kT \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = kT \sum_i \frac{\partial \langle n_i \rangle}{\partial \mu}$$

对费米气体

$$\frac{\partial \langle n_i \rangle}{\partial \mu} = \beta \frac{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)}}{(e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1)^2} = \beta \langle n_i \rangle^2 \frac{1 - \langle n_i \rangle}{\langle n_i \rangle} = \beta \langle n_i \rangle (1 - \langle n_i \rangle)$$

代入上式, 得到

$$\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \sum_i \langle n_i \rangle (1 - \langle n_i \rangle)$$

由此式, 可认出第 i 个状态上的粒子数涨落为 $\langle n_i \rangle (1 - \langle n_i \rangle)$, 从而其相对涨落为

$$\frac{\langle n_i \rangle (1 - \langle n_i \rangle)}{\langle n_i \rangle^2} = \frac{1}{\langle n_i \rangle} - 1$$

对波色气体

$$\frac{\partial \langle n_i \rangle}{\partial \mu} = \beta \frac{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)}}{(e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1)^2} = \beta \langle n_i \rangle^2 \frac{1 + \langle n_i \rangle}{\langle n_i \rangle} = \beta \langle n_i \rangle (1 + \langle n_i \rangle)$$

得到

$$\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \sum_i \langle n_i \rangle (1 + \langle n_i \rangle)$$

由此式, 可认出第 i 个状态上的粒子数涨落为 $\langle n_i \rangle (1 + \langle n_i \rangle)$, 从而其相对涨落为

$$\frac{\langle n_i \rangle (1 + \langle n_i \rangle)}{\langle n_i \rangle^2} = \frac{1}{\langle n_i \rangle} + 1$$

注意, 单个状态上的相对涨落, 对于波色气体大于 1, 这表明在单个能级上的粒子数的涨落非常强.

前面的计算中, 我们是通过求和而辨认出单个状态的粒子数涨落, 不严格. 严格的做法应该在计算配分函数时, 引进与每个状态对应的化学势 μ_i , 这样, 巨配分函数成为

$$Z_G = \sum_{\{n_i\}} \prod_i e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu_i)n_i}$$

巨正则分布为

$$P(\{n_i\}) = \frac{1}{Z_G} \prod_i e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu_i)n_i}$$

于是

$$\langle n_i \rangle = \sum_{\{n_i\}} n_i P(\{n_i\}) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu_i}$$

而

$$\langle (n_i - \langle n_i \rangle)^2 \rangle = \langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2 = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \langle n_i \rangle}{\partial \mu_i}$$

做了上述推广后, 费米气体和波色气体的巨配分函数分别为

$$Z_G^F = \prod_i (1 + e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu_i)})$$

$$Z_G^B = \prod_i \frac{1}{(1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu_i)})}$$

利用这些结果, 就能严格的计算状态的涨落量. 在计算完之后, 可以令各个 μ_i 等于 μ .

15. 计算在波色气体的等温线方程和热容量随温度的变化, 由此推断波色-爱因斯坦凝聚的相变性质 (相变级数). (此题在考试时以纸质形式提交)
16. * 由费米气体和波色气体的巨势函数求出其熵, 试证明熵可以写为

$$S^F = -k \sum_i \langle n_i \rangle \ln \langle n_i \rangle - k \sum_i (1 - \langle n_i \rangle) \ln(1 - \langle n_i \rangle)$$

$$S^B = -k \sum_i \langle n_i \rangle \ln \langle n_i \rangle + k \sum_i (1 + \langle n_i \rangle) \ln(1 + \langle n_i \rangle)$$

解: 费米气体的巨势函数为

$$\Omega^F = -kT \sum_i \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)})$$

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1}$$

$$S^F = -\frac{\partial \Omega^F}{\partial T} = k \sum_i \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}) + \frac{1}{T} \sum_i \frac{\varepsilon_i - \mu}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1}$$

由 $\langle n_i \rangle$ 的表示式解得

$$\varepsilon_i - \mu = kT \ln \frac{1 - \langle n_i \rangle}{\langle n_i \rangle}$$

$$1 + e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)} = \frac{1}{1 - \langle n_i \rangle}$$

代入熵的表达式,

$$S^F = -k \sum_i \ln(1 - \langle n_i \rangle) + k \sum_i \langle n_i \rangle \ln(1 - \langle n_i \rangle) - k \sum_i \langle n_i \rangle \ln \langle n_i \rangle$$

即

$$S^F = -k \sum_i \langle n_i \rangle \ln \langle n_i \rangle - k \sum_i (1 - \langle n_i \rangle) \ln(1 - \langle n_i \rangle)$$

波色气体的巨势函数为

$$\Omega^B = kT \sum_i \ln(1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)})$$

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1}$$

$$S^B = -\frac{\partial \Omega^B}{\partial T} = -k \sum_i \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}) + \frac{1}{T} \sum_i \frac{\varepsilon_i - \mu}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1}$$

由 $\langle n_i \rangle$ 的表示式解得

$$\varepsilon_i - \mu = kT \ln \frac{1 + \langle n_i \rangle}{\langle n_i \rangle}$$

$$1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)} = \frac{1}{1 + \langle n_i \rangle}$$

代入熵的表达式,

$$S^B = k \sum_i \ln(1 + \langle n_i \rangle) + k \sum_i \langle n_i \rangle \ln(1 + \langle n_i \rangle) - k \sum_i \langle n_i \rangle \ln \langle n_i \rangle$$

即

$$S^B = -k \sum_i \langle n_i \rangle \ln \langle n_i \rangle + k \sum_i (1 + \langle n_i \rangle) \ln(1 + \langle n_i \rangle)$$

17. 由上题的熵的表达式, 证明熵可以写成

$$S = k \ln W_{F_{\max}}$$

这里 $W_{F_{\max}}$ 是费米系统微观状态数的极大值.

18. 仿照费米气体的讨论, 通过玻色气体的平均能量导出熵的表达式, 并证明熵就是微观状态数的极大值的对数乘以玻耳兹曼常数.

19. 在高温极限下, 计算理想费米气体和理想波色气体的物态方程, 展开到密度的二次项.

解: 费米气体和波色气体的物态方程可以统一写成 (讲义 5.1.105-106), 上面的符号为费米, 下面的符号为波色.

$$\frac{PV}{kT} = \pm \sum_i \ln(1 \pm ze^{-\beta\varepsilon_i})$$

在高温极限下, $z \ll 1$, 上式可以对 z 展开

$$\begin{aligned} \frac{PV}{kT} &= \pm \sum_i \left[(\pm z e^{-\beta \varepsilon_i}) - \frac{1}{2} (\pm z e^{-\beta \varepsilon_i})^2 + \dots \right] \\ &= z \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} - (\pm) \frac{1}{2} z^2 \sum_i e^{-2\beta \varepsilon_i} + \dots \end{aligned}$$

另一方面, 平均粒子数为

$$\langle N \rangle = z \frac{\partial \ln \Xi}{\partial z} = z \frac{\partial \frac{PV}{kT}}{\partial z}$$

由前一展开式得到

$$\langle N \rangle = z \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} - (\pm) z^2 \sum_i e^{-2\beta \varepsilon_i} + \dots$$

对于单原子理想气体, $\varepsilon_i = \frac{p^2}{2m}$, 把求和化为积分, 可以求得

$$\begin{aligned} \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} &= \frac{V}{\lambda^3} \\ \sum_i e^{-2\beta \varepsilon_i} &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{V}{\lambda^3} \end{aligned}$$

其中: $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m kT}}$ 为热波长.

由此得到:

$$\begin{aligned} \frac{PV}{kT} &= z \frac{V}{\lambda^3} \mp \frac{z^2}{4\sqrt{2}} \frac{V}{\lambda^3} + \dots \\ \langle N \rangle &= z \frac{V}{\lambda^3} \mp \frac{z^2}{2\sqrt{2}} \frac{V}{\lambda^3} + \dots \end{aligned}$$

由第二式解得

$$z = \lambda^3 n \pm \frac{1}{2\sqrt{2}} \lambda^6 n^2 + \dots$$

其中 $n = \frac{\langle N \rangle}{V}$ 为粒子的数密度. 代入第一式得到

$$\frac{P}{kT} = n \pm \frac{1}{4\sqrt{2}} \lambda^3 n^2 + \dots$$

写成熟悉的形式

$$PV = \langle N \rangle kT \left(1 \pm \left(\frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{3/2} \frac{1}{4\sqrt{2}} \frac{\langle N \rangle}{V} + \dots \right)$$

20. 计算经典理想气体的化学势并考察其正负.

21. 由费米气体和玻色气体的巨势函数出发, 证明: 对于非相对论粒子, 即

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$$

有

$$PV = \frac{2}{3} \langle E \rangle$$

对于极端相对论粒子, 即

$$\varepsilon = cp$$

有

$$PV = \frac{1}{3} \langle E \rangle$$

解: 对于单原子分子, 只需要考虑平动. 在这种情形下, 分子的能级是连续的, 可以用其波矢量来标记, $\varepsilon_i = \varepsilon(k)$, 于是, 巨势函数成为 (在此后的表达式中, 上面的符号代表费米子, 下面的符号代表玻色子. $z = e^{\beta\mu}$)

$$\begin{aligned} \Omega_G^{\text{FB}} &= \mp kT \sum_i \ln(1 \pm ze^{-\beta\varepsilon_i}) \\ &= \mp kT \sum_{\mathbf{k}} \ln(1 \pm ze^{-\beta\varepsilon(k)}) \\ &= \mp kT 4\pi \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty k^2 dk \ln(1 \pm ze^{-\beta\varepsilon(k)}) \end{aligned} \quad (12.3.16)$$

同样, 系统的内能可以写成

$$E^{\text{FB}} = 4\pi \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty k^2 dk \frac{\varepsilon(k)}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon} \pm 1} \quad (12.3.17)$$

在非相对论情形下, 粒子的能级可以写为

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (12.3.18)$$

由此得到 $k = \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}}$, $dk = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} d\varepsilon$, 代入公式 (12.3.16) 得到,

$$\Omega_G^{\text{FB}} = \mp kT 2\pi \frac{V}{(2\pi)^3} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \ln(1 \pm ze^{-\beta\varepsilon})$$

分部积分一次得

$$\begin{aligned} \Omega_G^{\text{FB}} &= kT \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{2}{3} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon \frac{\beta a z e^{-\beta\varepsilon}}{1 \pm ze^{-\beta\varepsilon}} \\ &= -\frac{2}{3} \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^{3/2}}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon} \pm 1} \end{aligned}$$

另一方面, 内能成为

$$E^{\text{FB}} = \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^{3/2}}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon} \pm 1}$$

由此得到,

$$\Omega_G = -\frac{2}{3}E$$

或, 利用 $\Omega_G = -PV$, 得到

$$PV = \frac{2}{3}E \quad (12.3.19)$$

对于极端相对论粒子, $\varepsilon(k) = \hbar ck$, $dk = \frac{1}{\hbar c} d\varepsilon$

$$\Omega_G^{\text{FB}} = \mp kT \frac{V}{2\pi^2} \frac{1}{(\hbar c)^3} \int_0^\infty \varepsilon^2 d\varepsilon \ln(1 \pm ze^{-\beta\varepsilon})$$

分部积分一次得

$$\begin{aligned} \Omega_G^{\text{FB}} &= -kT \frac{V}{2\pi^2} \frac{1}{(\hbar c)^3} \int_0^\infty \frac{1}{3} \varepsilon^3 d\varepsilon \frac{\beta a z e^{-\beta\varepsilon}}{1 \pm z e^{-\beta\varepsilon}} \\ &= -\frac{1}{3} \frac{V}{2\pi^2} \frac{1}{(\hbar c)^3} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^3}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon} \pm 1} \end{aligned}$$

另一方面, 内能成为

$$E^{\text{FB}} = \frac{V}{2\pi^2} \frac{1}{(\hbar c)^3} \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^{3/2}}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon} \pm 1}$$

即

$$PV = -\Omega^{\text{FB}} = \frac{1}{3}E$$

22. 计算玻色气体的玻色-爱因斯坦凝聚温度, 并计算在温度低于凝聚温度时, 最低能级的粒子数与温度的关系.
23. 试计算绝对零度时理想费米气体的内能和压强.

解: E 的计算见讲义, 结果是

$$E = \frac{3}{5} N \varepsilon_F$$

压强

$$p = \frac{2}{3V} E = \frac{2N}{5V} \varepsilon_F$$

24. 推导泡利顺磁性的磁化率并求出高温和低温极限下的结果.

解: 见讲义.

25. * 计算高温极限下郎道抗磁性的磁化率.

26. 由巨正则分布求费米气体和玻色气体每个单粒子状态的平均占据数 $\langle n_i \rangle$.

解: 由巨正则分布

$$P(\{n_i\}) = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta \sum_i n_i (\epsilon_i - \mu)} = \prod_i P(n_i)$$

其中

$$P(n_i) = \frac{1}{\xi_i} e^{-\beta n_i (\epsilon_i - \mu)}$$

$$\xi_i = \sum_{n_i} e^{-\beta n_i (\epsilon_i - \mu)}, \quad \Xi = \prod_i \xi_i$$

于是

$$\langle n_i \rangle = \sum_{n_i} n_i P(n_i) = \frac{1}{\xi_i} \sum_{n_i} n_i e^{-\beta n_i (\epsilon_i - \mu)} = -\frac{\partial \ln \xi_i}{\partial \beta}$$

对于玻色气体, $n_i = 0, 1, 2, \dots$,

$$\xi_i = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}}$$

$$\langle n_i \rangle = \frac{\partial \ln(1 - e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)})}{\partial \beta} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1}$$

对于费米气体, $n_i = 0, 1$,

$$\xi_i = 1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}$$

$$\langle n_i \rangle = -\frac{\partial \ln(1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)})}{\partial \beta} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1}$$

27. 计算如下积分

$$\int_0^{\infty} \frac{x}{e^x + 1} dx$$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

解: 这类积分应该有多种计算方法, 这里给出的是通过凑傅里叶级数的方法, 简单直观.

先计算两个积分

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-mx} dx = \frac{1}{m^{n+1}} \int_0^{\infty} x^n e^{-x} dx = \frac{n!}{m^{n+1}}$$

$$\begin{aligned}
\int_{-\pi}^{\pi} x^2 \cos(mx) dx &= \frac{1}{m} \int_{-\pi}^{\pi} x^2 d \sin(mx) \\
&= \frac{1}{m} x^2 \sin(mx) \Big|_{-\pi}^{\pi} - \frac{2}{m} \int_{-\pi}^{\pi} x \sin(mx) dx \\
&= \frac{2}{m^2} \int_{-\pi}^{\pi} x d \cos(mx) \\
&= \frac{2}{m^2} x \cos(mx) \Big|_{-\pi}^{\pi} - \frac{2}{m^2} \int_{-\pi}^{\pi} \cos(mx) dx \\
&= (-1)^m \frac{4\pi}{m^2}
\end{aligned}$$

同样, 经分部积分, 可以求得

$$\int_{-\pi}^{\pi} x^4 \cos(mx) dx = (-1)^m \left(\frac{8\pi^3}{m^2} - \frac{48\pi}{m^4} \right)$$

现在计算所需积分

$$\begin{aligned}
\int_0^{\infty} \frac{x}{e^x + 1} dx &= \int_0^{\infty} \frac{x e^{-x}}{1 + e^{-x}} dx = \sum_{m=0}^{\infty} \int_0^{\infty} x (-1)^m e^{-(m+1)x} dx \\
&= \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m-1}}{m^2}
\end{aligned}$$

考虑定义在 $(-\pi, \pi)$ 上的函数 x^2 , 做周期延拓, 并做其傅里叶级数展开

$$a_0 = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} x^2 dx = \frac{2}{3} \pi$$

$$a_m = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} x^2 \cos(mx) dx = (-1)^m \frac{4}{m^2}$$

得

$$x^2 = \frac{\pi^2}{3} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m 4}{m^2} \cos(mx)$$

令 $x = 0$ 得:

$$0 = \frac{\pi^2}{3} + 4 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^2}$$

即

$$\sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m-1}}{m^2} = \frac{\pi^2}{12}$$

于是

$$\int_0^{\infty} \frac{x}{e^x + 1} dx = \frac{\pi^2}{12}$$

$$\begin{aligned}\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx &= \int_0^{\infty} \frac{x^3 e^{-x}}{1 - e^{-x}} dx = \sum_{m=0}^{\infty} \int_0^{\infty} x^3 e^{-(m+1)x} dx \\ &= \sum_{m=1}^{\infty} \frac{6}{m^4}\end{aligned}$$

考虑定义在 $(-\pi, \pi)$ 上的函数 $x^4 - 2\pi^2 x^2$, 做周期延拓, 并做其傅里叶级数展开

$$\begin{aligned}a_0 &= \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} (x^4 - 2\pi^2 x^2) dx = -\frac{14}{15} \pi^4 \\ a_m &= \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} (x^4 - 2\pi^2 x^2) \cos(mx) dx = -(-1)^m \frac{48}{m^4}\end{aligned}$$

得

$$x^4 - 2\pi^2 x^2 = -\frac{7\pi^4}{15} - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m 48}{m^4} \cos(mx)$$

令 $x = \pi$ 得到

$$-\pi^4 = -\frac{7\pi^4}{15} - 48 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^4}$$

即

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = 6 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^4} = \frac{1}{8} \left(\pi^4 - \frac{7\pi^4}{15} \right) = \frac{\pi^4}{15}$$

28. 定义:

$$g_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^{\infty} \frac{x^{n-1} dx}{z^{-1} e^x - 1}, \quad 0 \leq z \leq 1$$

其中 $\Gamma(n)$ 为伽马函数, 研究在 $z \ll 1$ 和 $z \rightarrow 1$ 时 $g_n(z)$ 的行为, 通过数值计算, 做出 $g_{1/2}, g_1, g_{3/2}, g_{15}$ 的图.

29. * 定义

$$f_n(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^{\infty} \frac{x^{n-1} dx}{z^{-1} e^x + 1}, \quad 0 \leq z \leq \infty$$

其中 $\Gamma(n)$ 为伽马函数, 研究在 $z \ll 1$ 和 $z \gg 1$ 时 $f_n(z)$ 的行为, 通过数值计算, 做出 $f_{1/2}, f_1, f_{3/2}$ 的图.

30. 白矮星对抗引力坍缩的稳定性

从能量的角度看, 由引力结合在一起的物体总会压缩到尽可能致密的状态. 可将恒星视为由 N 质子和 N 电子组成, 否则库伦斥力会克服引力作用从而使之瓦解. 不妨进一步假设恒星中还有与质子相同数目的中子. 在地球上, 引力所带来的压强不足以克服原子与分子间的短程斥力. 在太阳中, 物质并不是以原子和分子的方式存在, 但因为太阳仍在燃烧, 可以靠辐射压强来阻碍其坍缩. 下面考虑一个已经燃尽的星体如白矮星. 假设星体温度远远低于电子的费米温度, 从而可将电子

视为温度为零的费米气体. 而质子和中子由于质量太大, 它们的动能比电子动能小得多.

- (a). 如果把电子气体看成是非相对论性的, 且电子质量为 m_e , 记恒星半径为 R , 证明恒星中电子动能为

$$E_{kin} = \frac{3\hbar^2}{10m_e} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{N^{\frac{5}{3}}}{R^2}$$

- (b). 重力势能由质子和中子决定, 记核子的质量为 m_N . 假设恒星内部质量密度近似为常数. 证明, 若质子数 n 等于中子数则重力势能为

$$E_{pot} = -\frac{12}{5} m_N^2 G \frac{N^2}{R}$$

其中 G 为引力常数 ($6.67 \times 10^{-11} \text{Nm}^2/\text{kg}^2$).

- (c). 对于质量等于太阳质量 ($1.99 \times 10^{30} \text{kg}$) 的白矮星, 求使得其动能和势能之和最小的半径值, 以太阳半径 ($6.96 \times 10^8 \text{m}$) 为单位.
- (d). 当恒星密度很大时, 电子的费米速度可与光速相比拟, 这时必须使用相对论能量动量关系

$$\varepsilon(p) = \sqrt{m_e^2 c^4 + p^2 c^2} - m_e c^2 \quad (2.107)$$

很容易看出, 在极端相对论条件下 ($\varepsilon = cp$), 电子动能正比于 $N^{3/4}/R$, 即对 R 的依赖关系与势能相同. 因为当 N 很大时, $N^2 \gg N^{3/4}$, 所以对于质量足够大的恒星, 势能将占主导地位, 恒星将会坍缩. 证明坍缩的临界值 N 为

$$N_{crit} = \left(\frac{5\hbar c}{36\pi m_N^2 G}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^2$$

代入相应的常数发现该粒子数对应约 1.71 倍太阳质量.

- (e). 用相对论公式 (2.107) 数值计算动能的大小并分别画出 $N = 0.9, 1.0, 1.1N_{crit}$ 时总能量作为 R 的函数的图像, 能量单位取 $E_0 = Nm_e c^2$.

31. 设系统的哈密顿量可以写为

$$H = H_0 + \lambda H_1$$

试求出自由能 F 用 λ 展开的表达式到 λ^2 和内能的展开式到 λ 项.

32. 双原子分子的振动和转动之间有耦合, 其能级可以写成

$$E_{n,l} = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) + \alpha l(l+1) \left(n + \frac{1}{2}\right)$$

其中 $\hbar\omega \ll \frac{\hbar^2}{2I} \ll \alpha$. 试对于 $kT \ll \frac{\hbar^2}{2I}$ 和 $\hbar\omega > kT \gg \frac{\hbar^2}{2I}$ 两种情况计算其内能和热容量.

33. 利用巨正则系综计算非相对论粒子系统和极端相对论粒子系统的化学势 $\mu(T, P)$.

12.4 第四章习题解答

1. 一维 Ising 模型的哈密顿为

$$H = -J \sum_{i=1}^{N-1} s_i s_{i+1}$$

其配分函数 Z 是

$$Z = \sum_{\{s_i = \pm 1\}} e^{\beta J \sum_{i=1}^{N-1} s_i s_{i+1}}$$

试证明

$$Z = Z_{N-1} 2 \cosh(\beta J)$$

其中 Z_{N-1} 为 $N-1$ 个格点的配分函数. 由此求出配分函数 Z , 并由此计算熵和热容量.

解: 对 s_N 求和, 得

$$Z = \sum_{\{s_i = \pm 1\}} e^{\beta J \sum_{i=1}^{N-2} s_i s_{i+1}} (e^{\beta J s_{N-1}} + e^{-\beta J s_{N-1}})$$

注意到, 无论 $s_{N-1} = 1$ 还是 $s_{N-1} = -1$, 都有

$$e^{\beta J s_{N-1}} + e^{-\beta J s_{N-1}} = e^{\beta J} + e^{-\beta J} = 2 \cosh(\beta J)$$

于是

$$Z = Z_{N-1} (2 \cosh(\beta J))$$

反复利用上述公式, 得到

$$Z = Z_2 (2 \cosh(\beta J))^{N-2}$$

而

$$Z_2 = \sum_{s_1 = \pm 1, s_2 = \pm 1} e^{\beta J s_1 s_2} = 2(2 \cosh(\beta J))$$

于是

$$Z = 2(2 \cosh(\beta J))^{N-1}$$

自由能

$$F = -NkT \ln 2 - (N-1)kT \ln \cosh(\beta J)$$

因 $N \gg 1$, 上式中 $N-1$ 可以写为 N , 熵

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk \ln 2 + Nk \ln \cosh(\beta J) - \frac{NJ}{T} \tanh(\beta J)$$

内能

$$E = F + TS = -NJ \tanh(\beta J)$$

热容量

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{NJ^2}{kT^2 \cosh^2(\beta J)}$$

2. 试用平均场方法求解 Ising 模型, 计算出热容量在 T_C 附近的行为, 计算 $T \rightarrow T_C$ 时序参量 M ($M = \langle \frac{1}{N} \sum_i s_i \rangle$) 与温度的关系, 计算当 $T = T_C$ 时磁化率与外场的关系.

解:

平均场近似下, Ising 模型成为

$$H = -(Jz \langle s \rangle + h) \sum_{i=1}^N s_i$$

z 是最近邻数. 配分函数

$$Q = \sum_{\text{all states}} e^{-\beta H} = (e^{\beta(Jz \langle s \rangle + h)} + e^{-\beta(Jz \langle s \rangle + h)})^N$$

自由能

$$F = -kT \ln Q = -NkT \ln (e^{\beta(Jz \langle s \rangle + h)} + e^{-\beta(Jz \langle s \rangle + h)})$$

内能

$$E = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} = -N(Jz \langle s \rangle + h) \tanh(\beta(Jz \langle s \rangle + h))$$

(由定义, 此处只对显示的 β 求导). 另一方面,

$$E = \langle H \rangle = -N(Jz \langle s \rangle^2 + h \langle s \rangle)$$

比较得到

$$\langle s \rangle = \tanh(\beta(Jz \langle s \rangle + h))$$

热容量

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = -k\beta^2 \frac{\partial E}{\partial \beta}$$

$$-\frac{\partial E}{\partial \beta} = NJz \frac{\partial \langle s \rangle^2}{\partial \beta} + NJzh \frac{\partial \langle s \rangle}{\partial \beta}$$

序参量也可通过求导得到

$$\sum_i \langle s_i \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Q}{\partial h} = N \tanh(\beta(Jz \langle s \rangle + h))$$

$$M = \frac{1}{N} \sum_i \langle s \rangle = \langle s \rangle = \tanh(\beta(Jz \langle s \rangle + h))$$

$h = 0$ 时, 自发磁化 (序参量) 由

$$M = \tanh(\beta Jz M)$$

决定. 对于小的 β , 即高温情形, 上式只有 0 解, 当 β 足够大时, 有 0 解和 $M = \pm M_0$ 三个解. M_0 可用作图法或数值方法得到. 当 $h = 0$ 时, 自由能是

$$F = -NkT \ln(e^{\beta Jz \langle s \rangle} + e^{-\beta Jz \langle s \rangle})$$

若 $\langle s \rangle = 0$, $F = -NkT \ln 2$, 而 $\langle s \rangle \neq 0$ 时, 得到更低的自由能, 所以应该选择非零解. 两个非零解是对称的, 对应于相同的物理.

当 $T = T_c$ 时, 自发磁化为 0. 在 T_c 附近, M 是小量,

$$M = \beta Jz M - \frac{1}{3}(\beta Jz M)^3$$

解得

$$M = \sqrt{\frac{3(\beta Jz - 1)}{(\beta Jz)^3}}$$

显然, $\beta_c = \frac{1}{Jz}$, $T_c = \frac{Jz}{k}$

$$M = \sqrt{\frac{3(\beta - \beta_c)}{\beta_c}} = \sqrt{\frac{3(T_c - T)}{T_c}}$$

$h = 0$ 时, 热容量简化为

$$C = k\beta^2 N Jz \frac{\partial \langle s \rangle^2}{\partial \beta}$$

在临界点附近, $T > T_c$, $\langle s \rangle = 0$, $C = 0$;

$$T < T_c, \langle s \rangle = \sqrt{\frac{3(\beta - \beta_c)}{\beta_c}}, \frac{\partial \langle s \rangle^2}{\partial \beta} = \frac{3}{\beta_c}$$

$$C = 3Nk$$

即热容量在临界点不连续.

磁化率

$$\chi = \frac{\partial \langle s \rangle}{\partial h} = \beta(1 + Jz\chi)(1 - \tanh^2(\beta(Jz \langle s \rangle + h))) = \beta(1 + Jz\chi)(1 - \langle s \rangle^2)$$

解得

$$\chi = \frac{\beta(1 - \langle s \rangle^2)}{1 - \beta Jz(1 - \langle s \rangle^2)}$$

$T > T_c, h = 0$ 时, $\langle s \rangle = 0$,

$$\chi = \frac{1}{\beta - \beta_c}$$

$T < T_c, h = 0$ 时, $\langle s \rangle^2 = \frac{3(\beta - \beta_c)}{\beta_c}, 1 - \langle s \rangle^2 = \frac{4\beta_c - 3\beta}{\beta_c}$

$$\chi = \frac{\beta(1 - \langle s \rangle^2)}{1 - \beta J z (1 - \langle s \rangle^2)} = \frac{1}{2(\beta - \beta_c)}$$

即磁化率均按照 $1/|T - T_c|$ 发散. 但系数不同, 差一个因子 2.

磁化

由

$$\langle s \rangle = \tanh(\beta(Jz \langle s \rangle + h))$$

$T = T_c$ 时, 成为

$$\langle s \rangle = \tanh(\langle s \rangle + \beta_c h) = \langle s \rangle + \beta_c h - \frac{1}{3}(\langle s \rangle + \beta_c h)^3 + \dots$$

即

$$0 = \beta_c h - \frac{1}{3} \langle s \rangle^3 - \langle s \rangle^2 h + \dots$$

解得

$$\langle s \rangle = (3\beta_c h)^{1/3}$$

3. 令 $t = \frac{T}{T_c}$, 则 Ising 模型序参量 m 的方程可以写为

$$m = \tanh\left(\frac{m}{t}\right)$$

$t = 0$ 时, 方程的解显然是 $m = 1$, $t \rightarrow 1$ 时, 可以解得 $m = \sqrt{3(1-t)}$. 对于 $t = 0.1, 0.3, 0.6, 0.8, 0.9, 0.95, 0.99$, 求出方程的数值解. 为了在 $t = 1$ 附近的解析解有三位精确数值, t 应该大于多少?

提示, 求方程 $f(x) = 0$ 的根的一个非常有效的迭代算法是

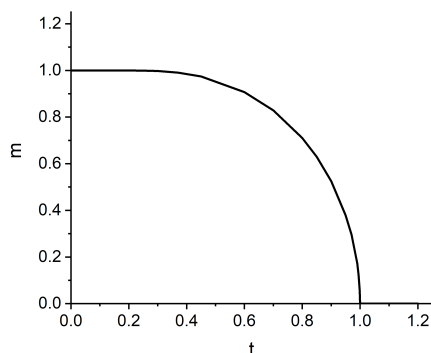
$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}$$

其中 $f'(x)$ 是 $f(x)$ 的导数.

解: 利用提示中的迭代公式, 取初始值为 $m = 1$, 解得

t	0.1	0.3	0.6	0.8	0.9	0.95	0.99
m	0.999999996	0.99741	0.90733	0.71041	0.52543	0.37949	0.17251

结果如图



对于几个不同的温度, 数值求解方程和利用解析公式的计算数值如下表:

t	0.95000	0.99000	0.99850	0.99900	0.99990
m 数值	0.37949	0.17251	0.06704	0.054750	0.0173198
m 公式	0.38730	0.17321	0.06708	0.054772	0.0173205

由上面的数据可见, 在 $T = 0.9985T_c$ 时, 能保证三位精确有效数字.

4. 计算平均场近似下, $h = 0$ 时, Ising 模型的热容量, 做出 $\frac{C_h}{Nk}$ 与约化温度 $t = \frac{T}{T_c}$ 的图.

提示: 由 m 满足的方程, 求出 $\frac{dm}{dt}$ 作为 m 和 t 的函数, 然后对每个 t 解出 m , 就能得到 C_h 的数值.

解: C_h 的公式为

$$C_h = -NqJm \frac{dm}{dT} = -NkT_c m \frac{dm}{dT} = -Nkm \frac{dm}{dt}$$

即

$$\frac{C_h}{Nk} = -m \frac{dm}{dt}$$

m 满足方程

$$m = \tanh\left(\frac{m}{t}\right)$$

两边对 t 求导, 得到

$$\frac{dm}{dt} = \frac{1}{\cosh^2\left(\frac{m}{t}\right)} \left(\frac{1}{t} \frac{dm}{dt} - \frac{m}{t^2} \right)$$

解出 $\frac{dm}{dt}$ 得到

$$\frac{dm}{dt} = \frac{1}{t} \frac{m}{1 - t \cosh^2\left(\frac{m}{t}\right)} = \frac{1}{t} \frac{m(1 - m^2)}{1 - m^2 - t}$$

第二个等式使用了

$$\cosh^2\left(\frac{m}{t}\right) = \frac{1}{1 - m^2}$$

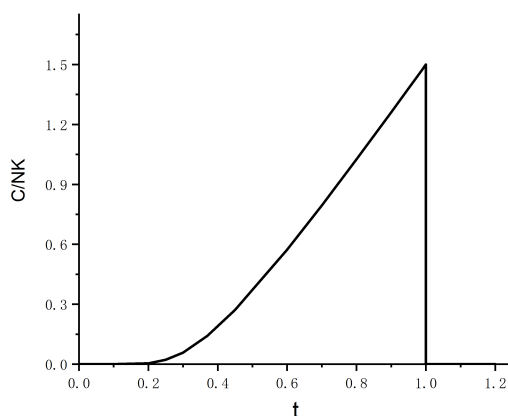
这可由 m 的方程求得. 这样就有

$$\frac{C_h}{Nk} = -m \frac{dm}{dt} = -\frac{1}{t} \frac{m^2(1-m^2)}{1-m^2-t}$$

t	0.0	0.1	0.2	0.25	0.3	0.37	0.45	0.6	0.7
m	1	1.0000	0.99991	0.99933	0.99741	0.99059	0.97398	0.90733	0.82863
$\frac{C_h}{Nk}$	0	0.0000	0.0045	0.02166	0.05810	0.14140	0.27166	0.57298	0.79502

t	0.8	0.85	0.9	0.95	0.97	0.99	0.995	0.999	1
m	0.71041	0.62950	0.52543	0.37949	0.29638	0.17251	0.12223	0.05475	0
$\frac{C_h}{Nk}$	1.0256	1.1429	1.2612	1.3803	1.4281	1.4760	1.4880	1.4976	1.5

结果如图



5. Ising 模型的一个著名的近似方法是 Bragg-Williams 近似. 对于哈密顿

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j - h \sum_i s_i$$

(1) 定义 N_{++} , N_{--} , N_{+-} 分别为连接两个近邻 +1, 两个近邻 -1 和近邻为一 +1 和一 -1 的连线的数目, N_+ 和 N_- 分别是 +1 和 -1 的数目, 证明如下关系

$$qN_+ = 2N_{++} + N_{+-}, \quad qN_- = 2N_{--} + N_{+-}$$

这里 q 是最近邻数.

(2) 证明哈密顿可以写为

$$H = -J(N_{++} + N_{--} - N_{+-}) - h(N_+ - N_-)$$

利用前面的关系, 进一步可以得到

$$H = -J(4N_{++} - 2qN_+ + qN/2) - h(2N_+ - N)$$

(3) 由下式定义 m ,

$$\frac{N_+}{N} = \frac{1}{2}(1 + m)$$

则, 对应于 N_+ 从 0 到 N , m 的取值为 -1 到 1 . 考虑如下近似

$$\frac{N_{++}}{qN/2} = \left(\frac{N_+}{N}\right) \left(\frac{N_+}{N}\right)$$

即近似认为格点之间没有关联. 证明在此近似下, 哈密顿量成为

$$H = -\frac{N}{2}Jqm^2 - hNm$$

(4) 给定 m , 在同样的近似下, 证明状态数为

$$\Omega(m) = \frac{N!}{N_+!(N - N_+)!} = \frac{N!}{[\frac{1}{2}N(1+m)]![\frac{1}{2}N(1-m)]!}$$

(5) 配分函数为

$$Z_c = \sum_{N_+=0}^N \Omega(m)e^{-\beta H} = \sum_{N_+=0}^N Z(m)$$

证明, 在 $N \rightarrow \infty$ 时,

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z_c = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z(m)_{\max}$$

这里 $Z(m)_{\max}$ 是求和中最大的一项.

(6) 找出 $Z(m)_{\max}$, 并由此证明

$$G(T, h) = -\frac{1}{2}NqJm^2 - Nhm + NkT \frac{1+m}{2} \ln \frac{1+m}{2} + NkT \frac{1-m}{2} \ln \frac{1-m}{2}$$

且 m 满足方程

$$m = \tanh(\beta(h + qJm))$$

解: 见讲课笔记.

6. 在 Bethe 近似下, 推导出 Ising 模型的自旋平均值 $m = \langle s_0 \rangle$, h' 的方程, 近邻自旋相关函数 $\langle s_0 s_j \rangle$, 以及熵的公式, 由此推导出热容量的公式.

解: 见讲课笔记

7. * 利用上题的公式, 在 $h = 0$ 时, 求出临界温度 T_c , 在 $T \rightarrow 0$ 和 $T \rightarrow T_c$ 时 m 和热容量的表达式以及在 T_c 处热容量的跳变值.

解: 见讲课笔记

8. * 利用第 6. 题的公式, 以 $\frac{J}{k}$ 为温度的单位, 做出 m 和 $\frac{C_h}{Nk}$ 随温度 T 变化的图.

解: 见讲课笔记

9. 临界指数

- (a). 补充课本中得到方程 (3.30)-(3.31) 的具体推导步骤.
 (b). 证明 $h = 0$ 且 $q > 2$ 时, 在贝特近似下, 比热 C_h 在 $T = T_c$ 处不连续.
 (c). 证明在伊辛模型的贝特近似中, 靠近 T_c 时, $m(h = 0) \propto |T - T_c|^{1/2}$.
 (d). 证明在伊辛模型的贝特近似中, 等温临界指数满足 $\delta = 3$.

10. 波特 (Potts) 链

考虑一个 N 个自旋的链, 每个自旋可处于三个自旋态中的一个. 系统具有周期性边界条件, 且处在各分量不同的均匀外场中. 若两个近邻自旋处于同一态, 则它们的相互作用能为 $-J$, 否则为零, 即:

$$H = - \sum_{i=1}^N (J \delta_{S_i, S_{i+1}} + \sum_{\alpha=1}^3 H_\alpha \delta_{S_i, \alpha})$$

其中

$$\delta_{i,j} = \begin{cases} 0 & i \neq j \\ 1 & i = j \end{cases}$$

- (a). 写出系统的转移矩阵.
 (b). 在热力学极限 $N \rightarrow \infty$ 下, 计算当 $H_1 = H, H_2 = H_3 = 0$ 时, 系统中每个自旋的自由能.
 (c). 在 $J/k_B T = 0.1, 1, 4$ 时, 分别画出“磁化强度” $m = \langle S_1 \rangle$ 关于 $H/k_B T$ 的函数图像.

11. q 态波特模型的平均场理论

用 3.8.1 节中的方法分析一般的 q ($q \geq 3$) 态波特模型.

(a). 证明在以下温度存在一阶相变

$$k_B T = \frac{J(q-2)}{2(q-1)\ln(q-1)}$$

且序参量突变为

$$m = \frac{q-2}{q-1}$$

(b). 证明相变潜热为

$$L = \frac{J(q-2)^2}{2q(q-1)}$$

12. 横场中伊辛模型的平均场理论

考虑具有半整数自旋的伊辛链，其哈密顿量为

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_{iz} \sigma_{jz} - \Gamma \sum_i \sigma_{ix}$$

这里

$$\sigma_{ix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_i; \quad \sigma_{iz} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}_i$$

这一模型最初由德热纳 (de Gennes) [69] 提出，最近被广泛用来描述如 LiHoF_4 等系统 (见伦纳 (Rpönnow) 等著 [257] 及相应引文) 的“量子相变”。按平均场理论的思想将磁化强度分量近似处理为

$$\begin{aligned} m_z &\equiv \langle \sigma_{iz} \rangle = \frac{\text{Tr} \sigma_z \exp(K\sigma_z + h\sigma_x)}{\text{Tr} \exp(K\sigma_z + h\sigma_x)} \\ &= \frac{\partial}{\partial K} (\ln \text{Tr} \exp(K\sigma_z + h\sigma_x)) \end{aligned} \quad (12.4.20)$$

$$m_x = \frac{\partial}{\partial h} (\ln \text{Tr} \exp(K\sigma_z + h\sigma_x)) \quad (12.4.21)$$

其中 q 为每个自旋的最近邻数目， $K = \beta q J m_z$ ， $h = \beta \Gamma$ 。

(a). 通过对角化求上述的迹

$$K\sigma_z + h\sigma_x = \begin{pmatrix} K & h \\ h & -K \end{pmatrix}$$

并证明

$$m_z = \frac{K}{\sqrt{K^2 + h^2}} \tanh(\sqrt{K^2 + h^2})$$

$$m_x = \frac{h}{\sqrt{K^2 + h^2}} \tanh(\sqrt{K^2 + h^2})$$

(b). 证明 (a) 中的结果表明在温度为 $k_B T_c = 1/\beta_c$ 时发生高温顺磁相和低温铁磁相之间的相变，相变温度由下式给出

$$\tanh(\beta_c \Gamma) = \frac{\Gamma}{qJ}$$

12.5 第五章习题解答

1. 利用迈耶图展开, 系统的巨配分函数可以看做所有迈耶图的生成函数,

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{y^N}{N!} Z_N$$

其中 $Z_N = \{ \text{所有 } N \text{ 点迈耶图的贡献} \}$. 通过直接计算, 对于 y 的低阶项, 验证如下结果: 所有相连迈耶图的生成函数是 $\ln \Xi$, 即

$$\ln \Xi = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{y^l}{l!} W_N$$

其中 $W_N = \{ \text{所有 } N \text{ 点相连迈耶图的贡献} \}$.

解: 至 y^3 , Ξ 可以写成

$$\Xi = 1 + yZ_1 + \frac{y^2}{2}Z_2 + \frac{y^3}{3!}Z_3 + \dots$$

对上式取对数, 并展开到 y^3

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= 1 + yZ_1 + \frac{y^2}{2}Z_2 + \frac{y^3}{3!}Z_3 - \frac{1}{2}(y^2Z_1^2 + y^3Z_1Z_2) \\ &\quad + \frac{1}{3}y^3Z_1^3 + \dots \\ &= 1 + yZ_1 + \frac{y^2}{2}(Z_2 - Z_1^2) + \frac{y^3}{3!}(Z_3 - 3Z_1Z_2 + 2Z_1^3) + \dots \end{aligned}$$

$$Z_1 = V = W_1$$

$$Z_2 - Z_1^2 = V^2 + \int f_{12} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - V^2 = \int f_{12} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = W_2$$

$$\begin{aligned} Z_3 - 3Z_1Z_2 + 2Z_1^3 &= V^3 + 3V \int f_{12} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + 3 \int f_{12} f_{13} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \\ &\quad + \int f_{12} f_{13} f_{23} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 - 3V(V^2 + \int f_{12} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2) + 2V^3 \\ &= 3 \int f_{12} f_{13} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \int f_{12} f_{13} f_{23} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \\ &= W_3 \end{aligned}$$

于是,

$$\ln \Xi = 1 + yW_1 + \frac{1}{2}y^2W_2 + \frac{1}{3!}y^3W_3 + \dots$$

到 y^3 , 我们验证了这个定理是正确的.

2. 若粒子之间的相互作用是硬球势

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r \leq a \\ 0 & r > a \end{cases}$$

定义 Mayer 函数

$$f(r) = e^{-\beta u(r)} - 1$$

试计算

$$\int d^3r f(r)$$

和

$$\int d^3r_1 d^3r_2 f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) f(r_1) f(r_2)$$

解: 由 u 的形式可知, 当 $r < a$ 时,

$$f(r) = -1$$

$r > a$ 时, $f(r) = 0$, 于是

$$\beta_1 = \int d^3r f(r) = -4\pi \int_0^a r^2 dr = -\frac{4\pi}{3} a^3$$

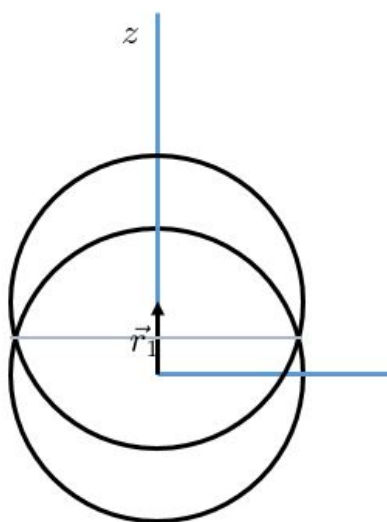
由此得到第二位力系数

$$a_2 = -\frac{1}{2}\beta_1 = \frac{2\pi}{3}a^3$$

为了计算

$$\int d^3r_1 d^3r_2 f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) f(r_1) f(r_2)$$

我们先固定 \mathbf{r}_1 在半径为 a 的球内, 则 \mathbf{r}_2 的积分限由两个约束条件确定, 一是 \mathbf{r}_2 也必须在半径为 a 的球内, 二是 $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| < a$, 否则, 或者 $f(r_2) = 0$, 或者 $f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = 0$. 这样, 以 \mathbf{r}_1 为球心的半径为 a 的球与以原点为球心的半径为 a 的球的交叠部分满足上述限制, 在这个区域内 $f = -1$, 三个 f 的乘积也是 -1 , 所以, 求出这个交叠部分的体积, 再对 \mathbf{r}_1 积分, 就得到所要结果. 取 \mathbf{r}_1 方向为 z 轴, 则积分区域如图



两个球在 $z = \frac{r_1}{2}$ 处相交, 交叠的体积为两个球冠的体积之和

$$V = 2 \int_{r_1/2}^a \pi(a^2 - z^2) dz = 2\pi(a^2(a - \frac{r_1}{2}) - \frac{1}{3}(a^3 - \frac{r_1^3}{8})) = 2\pi(\frac{2}{3}a^3 + \frac{r_1^3}{24} - \frac{a^2 r_1}{2})$$

再对 r_1 积分,

$$\int d^3 r_1 d^3 r_2 f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) f(r_1) f(r_2) = -4\pi \int_0^a r_1^2 V dr_1 = -8\pi^2 \left(\frac{2}{3} \frac{1}{3} a^6 + \frac{1}{24} \frac{1}{6} a^6 - \frac{1}{2} \frac{1}{4} a^6 \right) = -\frac{5}{6} \pi^2 a^6$$

注意到硬球的体积为 $v = \frac{1}{6}\pi a^3$, 则上式可以写成

$$\int d^3 r_1 d^3 r_2 f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) f(r_1) f(r_2) = -30v^2$$

集团积分

$$\beta_2 = \frac{1}{2} \int d^3 r_1 d^3 r_2 f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) f(r_1) f(r_2) = -15v^2$$

而第三位力系数

$$a_3 = -\frac{2}{3}\beta_2 = 10v^2$$

3. 试写出以 $z = e^{\frac{\mu}{k_B T}}$ 为参数的巨配分函数的展开式, 由

$$P = \frac{1}{V} \ln \Xi = \sum_l b_l z^l$$

这里的 b_l 与讲义上定义的 b_l 相差一个 λ^{3l} 因子. 证明密度可以写成

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{1}{V} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln y} = \frac{1}{V} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln z} = \sum_l l b_l z^l$$

这样, 就有了确定物态方程的两个方程.

而李杨定理中的变量由 y 换为 z 时, 所有的讨论和结论都不变.

4. 考虑一个粒子系统, 其中粒子之间的相互作用力由一个自由度为 γ 的广义齐次函数势能产生, 即

$$U(\lambda \mathbf{r}_1, \lambda \mathbf{r}_2, \dots, \lambda \mathbf{r}_N) = \lambda^\gamma U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

证明系统的状态方程具有以下形式

$$PT^{-1+3/\gamma} = f\left(\frac{V}{N}T^{-3/\gamma}\right)$$

一旦 U 给定, 就可以 (至少在原则上) 计算出 $f(x)$.

5. 由 N 个粒子构成的气体, 粒子之间的相互作用是如下形式

$$v(r_{ij}) = ar_{ij}^{-\nu}$$

其中 $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, a 是一个正常量, ν 是一个正数. 给定体积 V 和 T , 试证明

- (1). 正则配分函数 $Q(T, V, N)$ 是一个广义齐次函数, 即

$$Q(\alpha T, \alpha^{-3/\nu} V, N) = \alpha^{3N(1/2-1/\nu)} Q(T, V, N)$$

这里 α 是一个任一参数.

- (2). 自由能 $F(T, V, N)$ 满足

$$T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V - \frac{3}{\nu}V\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = F - 3\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\nu}\right)NkT$$

- (3). 内能 E 可以写成 $E = yP + xNkT$, 这里 y 和 x 是 ν 的函数, 请确定这两个函数.

- (4). 若 $\nu > 3$, 计算第二位力系数.

解: 解:

$$Q(T, V, N) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \exp\left(-\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2mkT} - \sum_{i<j} \frac{a}{r_{ij}^\nu kT}\right)$$

完成对 \mathbf{p}_i 的积分, 得到

$$Q(T, V, N) = \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{N!h^{3N}} \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \exp\left(-\sum_{i<j} \frac{a}{r_{ij}^\nu kT}\right)$$

做代换 $T \rightarrow \alpha T$, $V \rightarrow \alpha^{-3/\nu} V$, 这相当于 $\mathbf{r} \rightarrow \alpha^{-1/\nu} \mathbf{r}$,

$$\begin{aligned} Q(\alpha T, \alpha^{-3/\nu} V, N) &= \frac{(2\pi mk\alpha T)^{3N/2}}{N!h^{3N}} \alpha^{-3/\nu} \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \exp\left(-\sum_{i<j} \frac{a}{\alpha^{-1/\nu} r_{ij}^\nu k\alpha T}\right) \\ &= \alpha^{3N/2-3N/\nu} \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{N!h^{3N}} \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \exp\left(-\sum_{i<j} \frac{a}{r_{ij}^\nu kT}\right) \\ &= \alpha^{3N(1/2-3/\nu)} Q(T, V, N) \end{aligned}$$

亥姆霍兹自由能为

$$F(T, V, N) = -kT \ln Q(T, V, N)$$

做代换 $T \rightarrow \alpha T$, $V \rightarrow \alpha^{-3/\nu} V$

$$\begin{aligned} F(\alpha T, \alpha^{-3/\nu} V, N) &= -\alpha kT \ln Q(\alpha T, \alpha^{-3/\nu} V, N) \\ &= -\alpha kT \left(3N \left(\frac{1}{2} - \frac{3}{\nu} \right) \ln \alpha + \ln Q(T, V, N) \right) \\ &= -\alpha 3NkT \left(\frac{1}{2} - \frac{3}{\nu} \right) \ln \alpha + \alpha F(T, V, N) \end{aligned}$$

即

$$F(\alpha T, \alpha^{-3/\nu} V, N) = \alpha F(T, V, N) - \alpha 3NkT \left(\frac{1}{2} - \frac{3}{\nu} \right) \ln \alpha$$

两边对 α 求导

$$T \left(\frac{\partial F}{\partial(\alpha T)} \right)_V - \frac{3}{\nu} V \left(\frac{\partial F}{\partial(\alpha^{-3/\nu} V)} \right)_T = F - 3 \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\nu} \right) NkT (\ln \alpha + 1)$$

令 $\alpha = 1$, 得到

$$T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V - \frac{3}{\nu} V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = F - 3 \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\nu} \right) NkT$$

注意到

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p$$

上面的关系式成为

$$-TS + \frac{3}{\nu} pV = F - 3 \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\nu} \right) NkT$$

即

$$E = F + TS = \frac{3}{\nu} pV + 3 \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\nu} \right) NkT$$

为了计算第二位力系数, 需要计算积分

$$\beta_2 = \int f(r) dr = 4\pi \int_0^\infty r^2 dr \left(\exp\left(-\frac{a}{r^\nu kT}\right) - 1 \right)$$

令 $t = \frac{a}{r^\nu kT}$, 则 $r = \left(\frac{a}{kT}\right)^{1/\nu} t^{-1/\nu}$

$$dr = -\frac{1}{\nu} \left(\frac{a}{kT}\right)^{1/\nu} t^{-1/\nu-1}$$

$$\beta_2 = 4\pi \frac{1}{\nu} \left(\frac{a}{kT}\right)^{3/\nu} \int_0^\infty dt t^{-\frac{\nu+3}{\nu}} (e^{-t} - 1)$$

分部积分一次, 得到

$$\beta_2 = -\frac{4\pi}{3} \left(\frac{a}{kT}\right)^{3/\nu} \int_0^\infty dt t^{-\frac{3}{\nu}} e^{-t} = -\frac{4\pi}{3} \left(\frac{a}{kT}\right)^{3/\nu} \Gamma\left(\frac{\nu-3}{\nu}\right)$$

第二位力系数

$$a_2 = -\frac{1}{2}\beta_2 = \frac{2\pi}{3} \left(\frac{a}{kT}\right)^{3/\nu} \Gamma\left(\frac{\nu-3}{\nu}\right)$$

这里 $\Gamma(x)$ 为 Γ 函数.

6. (选作) 考虑一维气体, N 个粒子处于长为 L 的线上, 粒子之间的相互作用为

$$u_{ij} = \begin{cases} \infty & |x_{ij}| \leq d \\ 0 & |x_{ij}| > d \end{cases}$$

证明该气体的精确物态方程是

$$\frac{P}{kT} = \frac{\rho}{1 - \rho d}$$

求出这个气体的物态方程的位力展开到 $\rho = \frac{N}{L}$ 的三次方, 并与精确结果比较.

解: 计算配分函数, 对于动量的积分可以简单做出, 为 $1/\lambda^N$.

$$Q = \frac{1}{\lambda^N} \frac{Z}{N!}$$

其中 Z 是位型积分. 在一维情形下, 可以把 N 个粒子排序置于一维的线上, 粒子的相互作用为硬杆, 不能重合 (重合时, $e^{-\beta u} = 0$), 而在不重合时, 则 $e^{-\beta u} = 1$. 粒子不能跨越, 因排序有 $N!$ 种, 恰与配分函数中的 $N!$ 相消, 用 x_i 表示第 i 个粒子的中心位置, 粒子的长度为 d , 这样, 位型积分成为

$$\frac{Z}{N!} = \int_{\frac{d}{2}}^{L-(N-1+\frac{1}{2})d} dx_1 \int_{x_1+d}^{L-(N-2+\frac{1}{2})d} dx_2 \cdots \int_{x_{N-2}+d}^{L-(N-(N-1)+\frac{1}{2})d} dx_{N-1} \int_{x_{N-1}+d}^{L-\frac{d}{2}} dx_N$$

做变换 $h_i = x_i - (i - \frac{1}{2})d$, 则

$$\begin{aligned} \frac{Z}{N!} &= \int_0^{L-Nd} dh_1 \int_{h_1}^{L-Nd} dh_2 \cdots \int_{h_{N-2}}^{L-Nd} dh_{N-1} \int_{h_{N-1}}^{L-Nd} dh_N \\ &= \int_0^{L-Nd} dh_1 \int_{h_1}^{L-Nd} dh_2 \cdots \int_{h_{N-2}}^{L-Nd} dh_{N-1} (L - Nd - h_{N-1}) \\ &= \int_0^{L-Nd} dh_1 \int_{h_1}^{L-Nd} dh_2 \cdots \int_{h_{N-3}}^{L-Nd} dh_{N-2} \frac{(L - Nd - h_{N-2})^2}{2!} \\ &= \cdots \\ &= \int_0^{L-Nd} dh_1 \frac{(L - Nd - h_1)^{N-1}}{(N-1)!} \\ &= \frac{(L - Nd)^N}{N!} \end{aligned}$$

配分函数的最终结果为

$$Q = \frac{1}{\lambda^N} \frac{(L - Nd)^N}{N!}$$

自由能

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln Q = -NkT \ln \frac{L - Nd}{N\lambda} - NkT \\ p &= -\frac{\partial F}{\partial L} = \frac{NkT}{L - Nd} = \frac{\rho kT}{1 - \rho d} \end{aligned}$$

这里 $\rho = \frac{N}{L}$ 为粒子的密度. 即

$$\frac{p}{kT} = \frac{\rho}{1 - \rho d}$$

对上式展开, 得到精确的位力展开式为

$$\frac{p}{kT} = \rho + d\rho^2 + d^2\rho^3 + \cdots$$

用 Mayer 展开计算位力系数 a_2 和 a_3 , 需要计算二点和三点集团积分, 对于此题的模型, Mayer 函数 $f(x)$ 在 $|x| < d$ 时为 -1 , 其它 x 为 0

$$\beta_1 = \int f(x) dx = -\int_{-d}^d dx = -2d$$

$$a_2 = -\frac{1}{2}\beta_1 = d$$

$$\beta_2 = \frac{1}{2} \int f(x_1)f(x_2)f(x_1 - x_2)dx_1dx_2$$

上式被积函数只有在 $|x_1| < d$, $|x_2| < d$ 和 $|x_1 - x_2| < d$ 同时满足时为 -1 , 其余为 0 , 为此, 先固定 x_1 , 若 $x_1 > 0$, 则 x_2 的取值范围是 $[x_1 - d, d]$, 若 $x_1 < 0$, 则 x_2 的取值范围是 $[-d, x_1 + d]$, 完成对 x_2 的积分, 再对 x_1 积分. 所以

$$\int f(x_1)f(x_2)f(x_1 - x_2)dx_1dx_2 = -\int_{-d}^0 (x_1 + 2d)dx_1 - \int_0^d (2d - x_1)dx_1 = -3d^2$$

即

$$\beta_2 = -\frac{3}{2}d^2$$

$$a_3 = -\frac{2}{3}\beta_2 = d^2$$

与精确结果相同(必须相同!)

7. (选作) 考虑二维气体, N 个粒子处于一面积为 S 的平面上, 粒子之间的相互作用为

$$u_{ij} = \begin{cases} \infty & |r_{ij}| \leq d \\ 0 & |r_{ij}| > d \end{cases}$$

r_{ij} 是粒子 i 和 j 之间的距离. 求出这个气体的物态方程的位力展开到 $\rho = \frac{N}{S}$ 的三次方.

解: 由此题的模型, 在平面上, 当 $r < d$ 时, $f(r) = -1$, 其它情形下 $f = 0$.

$$\beta_1 = \int f(r) d\mathbf{r} = -2\pi \int_0^d r dr = -\pi d^2 = -4s$$

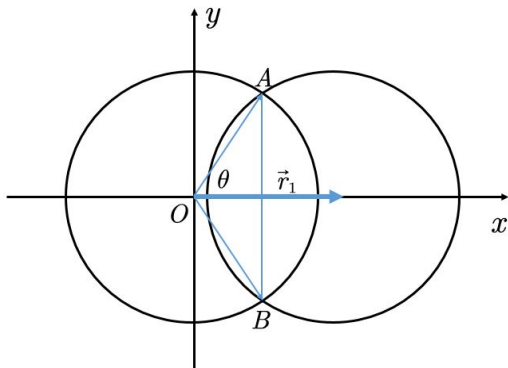
其中 $s = \frac{\pi d^2}{4}$ 为硬盘子的面积.

$$a_2 = -\frac{1}{2}\beta_1 = 2s$$

计算

$$\beta_2 = \frac{1}{2} \int f(r_1) f(r_2) f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

上式的积分只有在 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ 满足 $r_1 < d, r_2 < d$ 和 $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| < d$ 时, 被积函数为 -1 , 其它情形为 0 . 为计算此积分, 先固定 \mathbf{r}_1 , 则满足 $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| < d$ 的 \mathbf{r}_2 为以 \mathbf{r}_1 为圆心, 半径为 d 的圆盘, 于是, 对 \mathbf{r}_2 的积分就是圆心在原点和圆心在 \mathbf{r}_1 的两个圆的交叠部分的面积乘以被积函数 -1 . 如图所示, 所求面积为扇形 OAB 的面积减去三角形 OAB 的面积的 2 倍.



这个面积是

$$S = (2\theta - 2 \sin \theta \cos \theta)d^2$$

θ 是原点到两个圆的交点的矢量与 x 轴的夹角, 与 r_1 之间的关系为

$$\cos \theta = \frac{r_1}{2d}, \quad r_1 = 2d \cos \theta$$

S 对 r_1 的圆积分为

$$\int S dr_1 = 2\pi \int_0^d S r_1 dr_1 = 2\pi(2d)^2 \int_{\pi/3}^{\pi/2} S \cos \theta \sin \theta d\theta$$

简单计算得到

$$\int_{\pi/3}^{\pi/2} \theta \cos \theta \sin \theta d\theta = \frac{\pi}{12} - \frac{\sqrt{3}}{16}$$

$$\int_{\pi/3}^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin^2 \theta d\theta = \frac{\pi}{48} - \frac{\sqrt{3}}{64}$$

由此得到

$$\int S dr_1 = 2\pi \int_0^d S r_1 dr_1 = \pi^2 d^4 - \frac{3\sqrt{3}}{4} \pi d^4 = \left(16 - \frac{12\sqrt{3}}{\pi}\right) s^2$$

其中 $s = \frac{\pi d^2}{4}$ 为硬圆盘的面积.

$$\beta_2 = -\frac{1}{2} \int S dr_1, \quad a_3 = -\frac{2}{3} \beta_2 = \frac{1}{3} \int S dr_1 = \left(\frac{16}{3} - \frac{4\sqrt{3}}{\pi}\right) s^2$$

12.6 第六章习题解答

1. 若投掷硬币正反面的概率均为 $\frac{1}{2}$, 用一个随机变量 ξ 表示硬币的正反面, 正面时 $\xi = 0$, 反面时 $\xi = 1$, 求出 ξ 的数学期望 $E(\xi)$ 和方差 $D(\xi)$.

解:

$$E(\xi) = \frac{1}{2} \cdot 0 + \frac{1}{2} \cdot 1 = \frac{1}{2}$$

$$D(\xi) = \frac{1}{2} \left(0 - \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{2}\right)^2 = \frac{1}{4}$$

2. * 数值模拟上面的问题, 对于 $N = 100$, $N = 10^4$, $N = 10^6$, 用算术平均求出若干个 $E(\xi)$ 和 $D(\xi)$ 的近似值, 并与精确值比较.

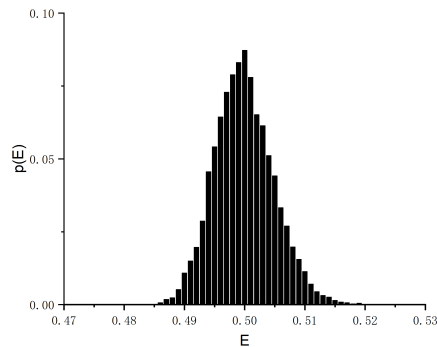
解： 每个 N 算了三次，结果如下

$$N = 100, \quad E = 0.54, D = 0.248; \quad E = 0.57, D = 0.245; \quad E = 0.52, D = 0.250$$

$$N = 10^4, \quad E = 0.508, D = 0.250; \quad E = 0.512, D = 0.250; \quad E = 0.500, D = 0.250$$

$$N = 10^6, \quad E = 0.4995, D = 0.2500; \quad E = 0.5001, D = 0.2500; \quad E = 0.4994, D = 0.2500$$

3. * 对上题的 $N = 10^4$ 情形，做 $M = 10^4$ 次计算，求出每次的 E 的近似值，做出 E 的计算结果的直方图分布，统计计算结果出现在一个标准差 ($X_\alpha = 1$) 和两个标准差内的个数，由此验证中心极限定理。



解： E 的柱状分布图如下

对四组数据，得到的 1 个和 2 个标准差对应的 $1 - \alpha$ 为

$$0.68, 0.96; \quad 0.68, 0.95; \quad 0.68, 0.96; \quad 0.69, 0.95$$

4. 设 ξ_i 是区间 $[0, 1]$ 的均匀分布的随机数，取这个序列中的每 12 个 ξ 构造一个 x ,

$$x_j = \sum_{i=1}^{12} \xi_i - 6$$

由中心极限定理，证明序列 x_j 满足高斯分布。

解： 由中心极限定理， $\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \xi_i - a$ 处于 $\frac{x\sigma}{\sqrt{n}}$ 和 $\frac{(x+dx)\sigma}{\sqrt{n}}$ 之间的概率为

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2}} dx$$

即

$$x = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \sum_{i=1}^n \xi_i - \frac{\sqrt{n}}{\sigma} a$$

是概率密度为

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-\frac{x^2}{2}}$$

的随机变量.

如果 ξ_i 是 $(0, 1)$ 上均匀分布的随机数, 则

$$a = \frac{1}{2}, \quad \sigma^2 = E(\xi^2) - a^2 = \frac{1}{3} - \frac{1}{4} = \frac{1}{12}$$

即随机变量 x 成为

$$x = \frac{1}{\sqrt{12n}} \sum_{i=1}^n \xi_i - \sqrt{12n} \frac{1}{2}$$

如果取 $n = 12$, 则得到

$$x = \frac{1}{12} \sum_{i=1}^{12} \xi_i - 6$$

这是计算最简单的选择.

5. 利用上题的方法生成高斯分布的随机数序列, 做出所得结果的直方图, 并与理论结果比较. 高斯分布是

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-\frac{1}{2}x^2}$$

解:

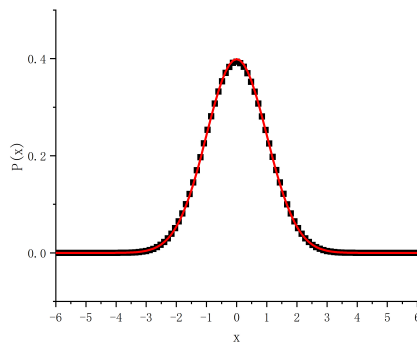


图 12.6.3: 点为用上题方法得到的结果, 线为精确结果, 这里总共使用了 3×10^7 个点.

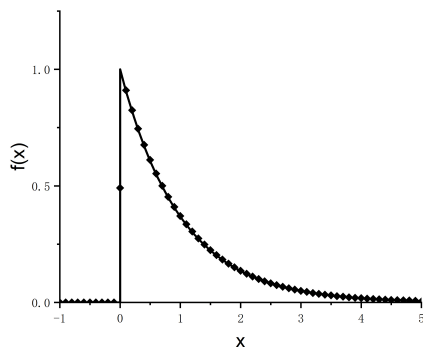
6. 对于指数分布

$$f(x) = \begin{cases} e^{-x} & (x > 0) \\ 0 & (x < 0) \end{cases}$$

分别用变换方法和重要性抽样方法抽样, 并对抽样结果做直方图验证所得结果.

解: 点为 10^6 个取样的结果, 线为精确结果.

下图为指数分布. 注意在 $x = 0$ 的取样结果与精确值有很大偏差, 大致是 0.5, 为精确值的一半, 这是因为该点实际上是附近一个小区间的平均值, 而 $x < 0$ 的一半区间的概率为 0, 从而把数字拉低了一半.



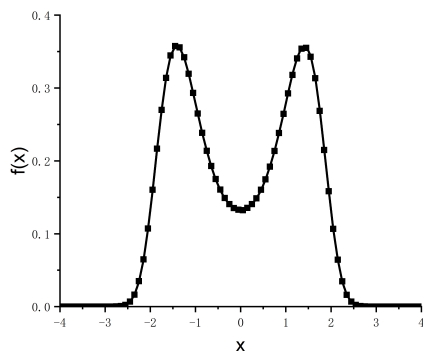
7. * 对于如下分布

$$f(x) = 0.131796023 e^{x^2 - \frac{1}{4}x^4}$$

利用重要性抽样法实现依照上述分布的抽样, 并对抽样结果做直方图验证所得结果.

解: 点为 10^6 个取样的结果, 线为精确结果.

下图是双峰分布, 取样结果与精确结果符合非常好.

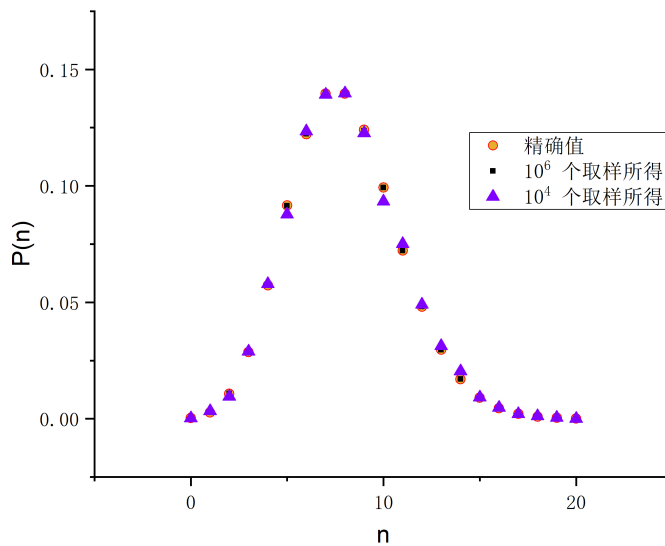


8. * 如何实现离散随机变量的重要性抽样? 对于泊松分布

$$P(n) = \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda}$$

取 $\lambda = 8$, 做出这个分布的取样并验证所得结果.

解: 离散分布的重要性抽样更简单, 设处于点 j , 随机选取一个 n , 若 $P(n)/p(j) > \xi$, 则转移到 n , 否则留在原地 (注意, 留在原地也要把原地的取样数加 1). 下图是这个算法对泊松分布的计算结果.

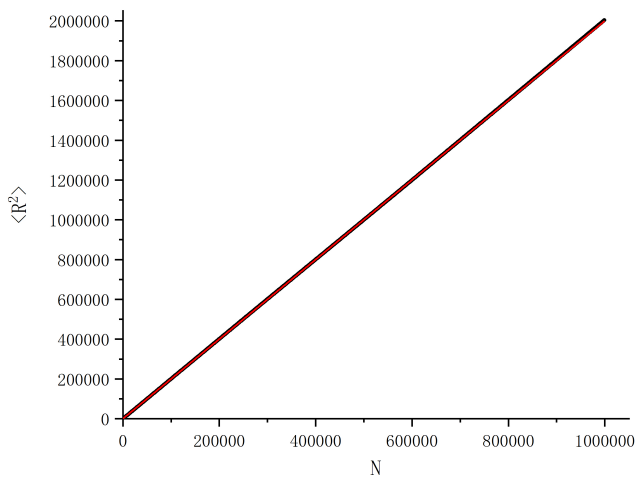
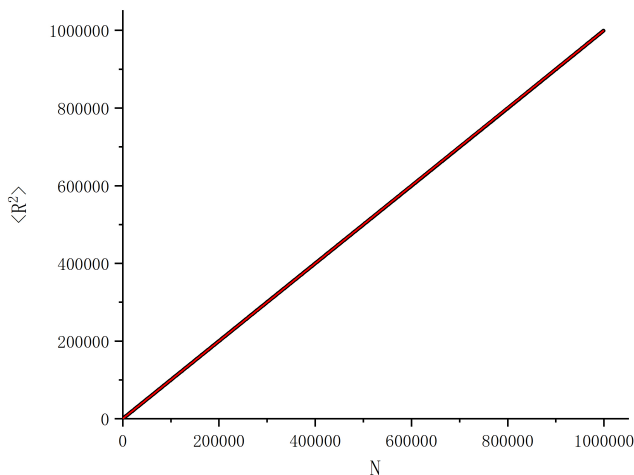


红色圈为

精确值, 黑方块是 10^6 个取样的计算值, 紫色三角形是 10^4 个取样的计算值.

9. 利用你所使用的系统自带的随机数发生器, 模拟二维正方格子上的无规行走和不回头的无规行走, 计算 $\langle R^2 \rangle$ 与行走步数 N 之间的关系, 由此检验随机数发生器.

解: 利用 gcc 自带随机数发生器, 10^6 步的随机行走的计算结果 (黑线) 和理论结果 (红线) 如图, 二者的符合非常好, 表明对于 10^{12} 量级个随机数, gcc 自带的随机数发生器是能够信赖的.



10. 若随机变量 x_l 的概率为 $p(x_l)$, 构造一个随机过程, 其转移概率 $w(x_r \rightarrow x_s) = w^g(x_r \rightarrow x_s)w^a(x_r \rightarrow x_s)$, 其中 $w^g(x_r \rightarrow x_s)$ 和 $w^a(x_r \rightarrow x_s)$ 分别为选择概率和接受概率. 试证明,

$$w^a(x_r \rightarrow x_s) = \min\left(1, \frac{p(x_s)w^g(x_s \rightarrow x_r)}{p(x_r)w^g(x_r \rightarrow x_s)}\right)$$

满足细致平衡条件

$$p(x_r)w(x_r \rightarrow x_s) = p(x_s)w(x_s \rightarrow x_r)$$

若选择概率取为常数, 则接受概率成为

$$w^a(x_r \rightarrow x_s) = \min\left(1, \frac{p(x_s)}{p(x_r)}\right)$$

解：把接受概率的表达式分别代入细致平衡条件的左右两边

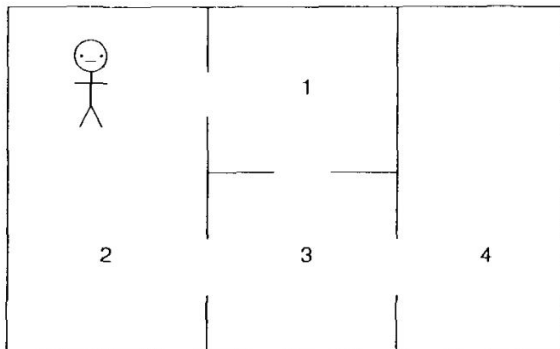
$$\begin{aligned} \text{left} &= p(x_r)w(x_r \rightarrow x_s) = p(x_r)w^g(x_r \rightarrow x_s)\min\left(1, \frac{p(x_s)w^g(x_s \rightarrow x_r)}{p(x_r)w^g(x_r \rightarrow x_s)}\right) \\ &= \min(p(x_r)w^g(x_r \rightarrow x_s), p(x_s)w^g(x_s \rightarrow x_r)) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{right} &= p(x_s)w(x_s \rightarrow x_r) = p(x_s)w^g(x_s \rightarrow x_r)\min\left(1, \frac{p(x_r)w^g(x_r \rightarrow x_s)}{p(x_s)w^g(x_s \rightarrow x_r)}\right) \\ &= \min(p(x_s)w^g(x_s \rightarrow x_r), p(x_r)w^g(x_r \rightarrow x_s)) \end{aligned}$$

显然，左右两边相等，即满足细致平衡条件。若 $w^g(x_r \rightarrow x_s) = w^g(x_s \rightarrow x_r)$ ，则接受概率成为

$$w^a(x_r \rightarrow x_s) = \min\left(1, \frac{p(x_s)}{p(x_r)}\right)$$

11. * 模拟二维正方格子上的自回避无规行走，试生成 10^6 个自回避无规行走的链并统计各种长度的链所占的比例。
12. 对于如图所示的公寓房，房内的学生在房间内做无规运动，即在确定的时间间隔内，转移一次房间，如果他处于四个房间的概率分别为 $p_1 = p_2 = \frac{1}{4}$, $p_3 = \frac{3}{8}$, $p_4 = \frac{1}{8}$ 。
- (1) 求出能够达到这个分布的一种转移矩阵；(2) 由所得转移矩阵，利用重要性抽样方法，从一个任意的学生所在的初始房间出发，生成其所在房间的序列并检查该序列满足所给的概率分布。



解：如图所示，不能简单地取选择概率相同，因为某些房间之间不通，对应的选

择概率为 0. 对于互通的房间, 取到达每个可去房间的选择概率相同, 这样就有

$$\begin{aligned}w_{21}^{\text{gen}} &= w_{31}^{\text{gen}} = \frac{1}{2} \\w_{12}^{\text{gen}} &= w_{32}^{\text{gen}} = \frac{1}{2} \\w_{13}^{\text{gen}} &= w_{23}^{\text{gen}} = w_{43}^{\text{gen}} = \frac{1}{3} \\w_{34}^{\text{gen}} &= 1\end{aligned}$$

其余 $w_{ij}^{\text{gen}} = 0$. 这个选择是前面所说的第 4 种情形, 即选择概率非对称的情形. 由细致平衡条件,

$$w_{ij}^{\text{gen}} w_{ij}^{\text{acc}} \pi_j = w_{ji}^{\text{gen}} w_{ji}^{\text{acc}} \pi_i$$

如果选

$$w_{ij}^{\text{acc}} = \min\left(\frac{w_{ji}^{\text{gen}} \pi_i}{w_{ij}^{\text{gen}} \pi_j}, 1\right)$$

则细致平衡条件能够满足. 按照这个规则, 对 4 个房间: $w_{21}^{\text{acc}} = 1$, $w_{31}^{\text{acc}} = 1$, $w_{12}^{\text{acc}} = 1$, $w_{32}^{\text{acc}} = 1$, $w_{13}^{\text{acc}} = 1$, $w_{23}^{\text{acc}} = 1$, $w_{43}^{\text{acc}} = 1$, $w_{34}^{\text{acc}} = 1$, 这样

$$\begin{aligned}w_{21} &= w_{31} = \frac{1}{2} \\w_{12} &= w_{32} = \frac{1}{2} \\w_{13} &= w_{23} = \frac{1}{3}, \quad w_{43} = \frac{1}{3} \\w_{34} &= 1\end{aligned}$$

其余 $w_{ij} = 0$. 即

$$w = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{3} & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{3} & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 1 \\ 0 & 0 & \frac{1}{3} & 0 \end{bmatrix}$$

也可以把所在房间也包含在选择之中, 这样就有

$$\begin{aligned}w_{11}^{\text{gen}} &= w_{21}^{\text{gen}} = w_{31}^{\text{gen}} = \frac{1}{3} \\w_{12}^{\text{gen}} &= w_{22}^{\text{gen}} = w_{32}^{\text{gen}} = \frac{1}{3} \\w_{13}^{\text{gen}} &= w_{23}^{\text{gen}} = w_{33}^{\text{gen}} = w_{43}^{\text{gen}} = \frac{1}{4} \\w_{34}^{\text{gen}} &= w_{44}^{\text{gen}} = \frac{1}{2}\end{aligned}$$

其余 $w_{ij}^{\text{gen}} = 0$. 对 4 个房间: $w_{21}^{\text{acc}} = 1$, $w_{31}^{\text{acc}} = 1$, $w_{12}^{\text{acc}} = 1$, $w_{32}^{\text{acc}} = 1$, $w_{13}^{\text{acc}} = \frac{8}{9}$, $w_{23}^{\text{acc}} = \frac{8}{9}$, $w_{43}^{\text{acc}} = \frac{2}{3}$, $w_{34}^{\text{acc}} = 1$

$$\begin{aligned}
 w_{11} &= w_{21} = w_{31} = \frac{1}{3} \\
 w_{12} &= w_{22} = w_{32} = \frac{1}{3} \\
 w_{13} &= w_{23} = \frac{2}{9}, \quad w_{33} = \frac{7}{18}, \quad w_{43} = \frac{1}{6} \\
 w_{34} &= \frac{1}{2}, \quad w_{44} = \frac{1}{2}
 \end{aligned}$$

其余 $w_{ij} = 0$. 如前所述, 其中的对角元有两种求法. 例如 $w_{33} = w_{33}^{\text{gen}} + w_{13}^{\text{gen}}(1 - w_{13}^{\text{acc}}) + w_{23}^{\text{gen}}(1 - w_{23}^{\text{acc}}) + w_{43}^{\text{gen}}(1 - w_{43}^{\text{acc}}) = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{9} + \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{9} + \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{3} = \frac{7}{18}$, 或 $w_{33} = 1 - (w_{13} + w_{23} + w_{43}) = 1 - (\frac{2}{9} + \frac{2}{9} + \frac{1}{6}) = \frac{7}{18}$. 即

$$w = \begin{bmatrix} \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{2}{9} & 0 \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{2}{9} & 0 \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{7}{18} & \frac{1}{2} \\ 0 & 0 & \frac{1}{6} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

这两个看上去不同的 p 都能得到正确的概率分布.

计算表明

$$\begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{3} & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{3} & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 1 \\ 0 & 0 & \frac{1}{3} & 0 \end{bmatrix}^{31} = \begin{bmatrix} 0.2500 & 0.2500 & 0.2500 & 0.2500 \\ 0.2500 & 0.2500 & 0.2500 & 0.2500 \\ 0.3750 & 0.3750 & 0.3750 & 0.3750 \\ 0.1250 & 0.1250 & 0.1250 & 0.1250 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{2}{9} & 0 \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{2}{9} & 0 \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{7}{18} & \frac{1}{2} \\ 0 & 0 & \frac{1}{6} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}^{17} = \begin{bmatrix} 0.2500 & 0.2500 & 0.2500 & 0.2500 \\ 0.2500 & 0.2500 & 0.2500 & 0.2500 \\ 0.3750 & 0.3750 & 0.3750 & 0.3750 \\ 0.1250 & 0.1250 & 0.1250 & 0.1250 \end{bmatrix}$$

即第二种选择收敛要快一些.

两种选择的乘积也是可能的选择, 例如

$$\begin{bmatrix} \frac{5}{18} & \frac{5}{18} & \frac{13}{54} & \frac{1}{6} \\ \frac{5}{18} & \frac{5}{18} & \frac{13}{54} & \frac{1}{6} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{7}{18} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{9} & \frac{1}{9} & \frac{7}{54} & \frac{1}{6} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{3} & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{3} & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 1 \\ 0 & 0 & \frac{1}{3} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{2}{9} & 0 \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{2}{9} & 0 \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{7}{18} & \frac{1}{2} \\ 0 & 0 & \frac{1}{6} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

其收敛速度更快

$$\begin{bmatrix} \frac{5}{18} & \frac{5}{18} & \frac{13}{54} & \frac{1}{6} \\ \frac{5}{18} & \frac{5}{18} & \frac{13}{54} & \frac{1}{6} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{7}{18} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{9} & \frac{1}{9} & \frac{7}{54} & \frac{1}{6} \end{bmatrix}^5 = \begin{bmatrix} 0.2500 & 0.2500 & 0.2500 & 0.2500 \\ 0.2500 & 0.2500 & 0.2500 & 0.2500 \\ 0.3750 & 0.3750 & 0.3750 & 0.3750 \\ 0.1250 & 0.1250 & 0.1250 & 0.1250 \end{bmatrix}$$

利用第一个转移矩阵的模拟结果如下：100 次行走，求得

$$p_1 = 0.23; \quad p_2 = 0.26; \quad p_3 = 0.39; \quad p_4 = 0.12$$

10000 次行走

$$p_1 = 0.250; \quad p_2 = 0.249; \quad p_3 = 0.374; \quad p_4 = 0.127$$

10^6 次行走

$$p_1 = 0.2499; \quad p_2 = 0.2504; \quad p_3 = 0.3748; \quad p_4 = 0.1249$$

10^8 次行走

$$p_1 = 0.24998; \quad p_2 = 0.24995; \quad p_3 = 0.37503; \quad p_4 = 0.12504$$

10^{10} 次行走

$$p_1 = 0.250003; \quad p_2 = 0.249997; \quad p_3 = 0.375002; \quad p_4 = 0.124999$$

10^{12} 次行走

$$p_1 = 0.2500000; \quad p_2 = 0.2499997; \quad p_3 = 0.3750004; \quad p_4 = 0.1249999$$

明显看出，行走次数每增加 100 倍，所得结果的有效位数增加一位。

利用第三个矩阵计算结果： 10^6 次行走

$$p_1 = 0.2499; \quad p_2 = 0.2500; \quad p_3 = 0.3755; \quad p_4 = 0.1246$$

10^8 次行走

$$p_1 = 0.24997; \quad p_2 = 0.24992; \quad p_3 = 0.37502; \quad p_4 = 0.12509$$

10^{10} 次行走

$$p_1 = 0.250001; \quad p_2 = 0.250001; \quad p_3 = 0.374997; \quad p_4 = 0.125001$$

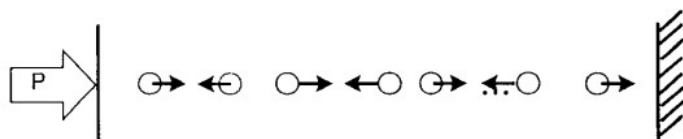


图 12.6.4: 恒压下一维理想气体.

13. 恒压下一维理想气体.

对含有 N 个质量为 m 的粒子的一维系统 (图 9.4) 进行模拟. 其一端有一质量为 M 的活塞, 它被以恒力 P 推向气体. 另一端是固定的墙壁. 当和墙壁碰撞时, 粒子速度的方向发生变化, 但是大小保持不变. 和活塞碰撞时, 粒子和活塞系统的能量和动量保持守恒. 活塞和墙壁之间的瞬时距离为 $L(t)$. 该气体为理想气体, 即粒子间的相互作用可忽略.

(a) 验证焓 ($PL + \text{动能}$) 守恒.

(b) 解释即使系统从非平衡态速度分布 (例如所有粒子都以恒定速率向相同方向运动, 但是位置是随机的) 出发, 一段时间后, 气体总是趋向 Maxwell-Boltzmann (麦克斯韦-玻尔兹曼) 速度分布

$$P(v) \sim \exp\left(-\frac{1}{2}\beta mv^2\right) \quad (9.52)$$

其中 β^{-1} 为 $\frac{1}{2} \times$ 每个粒子动能的平均值.

(c) 从不同的初始能量和固定 P 出发, 当系统与外界达到热平衡时, “测量” 温度和 L 在一次有效运行中的平均值. 验证系统近似满足理想气体方程.

(d) 有人或许会试图通过令与固定墙壁碰撞的粒子有一速度分布 (9.52) (该分布可用中心极限定理产生, 即可以通过让一个粒子在速度空间做 “随机行走” 来实现) 来做恒温恒压模拟. 验证这时温度比 (9.52) 预测的要低. 为什么?

14. Markov 过程的另一个例子

初始时, 在箱子 A 中有两个白色弹子, 在箱子 B 中有一个黑色弹子. 从每一个箱子里随机选一个弹子, 并将它们交换. 态 $\alpha = [o\bullet][o]$ 和 $\beta = [oo][\bullet]$ 的稳态概率分别是多少?

15. Ising 链

考虑含有 N 个自旋并具有自由边界条件 (3.1) 的一维 Ising 链. (a) 用 Metropolis 算法对该自旋系统做 Monte Carlo 模拟 (根据你们的计算资源来选择自旋数). 用

涨落公式 (9.30) 和能量的数值微分来计算温度 $T = 2J/k_B$ 时的平均能量和热容. 与 3.1 节的精确解比较.

(b) 用涨落公式和 9.2.3 节的直方图法, 从温度 J/k_B 时的单次运行中求比热, 并将其画出来. 与比热的精确解比较.

16. 用模拟退火解旅行 (巡回) 推销员问题.

写出并调试求解旅行 (巡回) 推销员问题的计算机程序. 许多城市之间的距离可在大部分公路地图册里找到. 如果觉得手动输入大矩阵太麻烦, 可先把城市随机排成一列, 然后让计算机来产生距离表格. 我们的经验是, 只有当城市数达到 30 个或者更多时, 模拟退火才会体现出优势, 否则只需做多次零温淬火并从中选择最优解.

17. 如下二题选做一题.

- (选做一) 构造无外场二维正方格子上 Ising 模型的 Monte Carlo 程序, 分别对于几个不同的格子大小 (例如 $N = L \times L$, $L = 8, 12, 16, 20$) 计算平均能量, 比热, 磁化和磁化率随温度的变化曲线, 计算 Binder 累积量并确定临界温度 T_c , 讨论所得计算结果. 如有可能, 请与对应格点数的精确结果比较, 以考验所用随机数发生器.
- (选做二) 构造 Lenard-Jones 相互作用流体的 Monte Carlo 模拟, 利用周期性边界条件, 对于粒子数为 $N \sim 100$ 和 $N \sim 200$, 求出能量和物态方程 (即计算压强与密度的关系). (此题需要做无量纲化, 做相互作用的截断, 即对于 $r > r_c$, 令 $u(r) = 0$, 通常选 $r_c = 2.5\sigma$, 压强可以通过计算位力 $\sum \mathbf{f} \cdot \mathbf{r}$ 得到. 关于此问题的详细讲解, 参看 Daan Frenkel, Berend Smit, Understanding Molecular Simulations. 关于位力与压强的关系, 查看讲义的系综理论开头部分). 给出程序清单和计算结果,

本题可以选取如下一组数据进行计算.

	<i>Ar</i>	<i>Kr</i>	<i>Xe</i>	<i>CH₄</i>	<i>N₂</i>	<i>CO₂</i>	<i>C₂H₄</i>
$\varepsilon/k_B (K)$	120	165	230	143	85	216	202
$\sigma (\text{\AA})$	3.43	3.72	4.05	3.77	3.72	3.88	4.26

(1\AA = 10⁻¹⁰m)

- (选做三) 利用王福高-Landau 方法计算二维正方格子上 Ising 模型的态密度. 这个题目基本上是重复王福高和 Landau 的原始计算, 建议仔细阅读他们的原始论文并完成计算.

12.7 第八章习题解答

1. 体积为 V 的容器内有 N 个粒子. 令 n 为容器内一个体积为 v 的体积元内的粒子数. 在平衡时, 发现某个粒子处于体积元 v 内的概率为 $\frac{v}{V}$.
 - (1). 求 n 的概率分布 $f(n)$.
 - (2). 计算 $\langle n \rangle$ 和 $\langle (n - \langle n \rangle)^2 \rangle$.
 - (3). 证明当 N 和 n 都很大时, $f(n)$ 趋向于高斯分布.
 - (4). 证明当 $v/V \rightarrow 0$, 以及在 $N/V = \text{常数}$ 且 $V \rightarrow \infty$ 时, $f(n)$ 趋于泊松分布

$$f(n) = \frac{e^{-\langle n \rangle} \langle n \rangle^n}{n!}$$

12.8 第九章习题解答

1. 假定有巨配分函数为

$$\Xi(z, V) = (1+z)^V (1+z^{\alpha V})$$

其中 $z = e^{\frac{\mu}{k_B T}}$, 是热波长; V 是体积, α 是一个数字参数. 分别对于有限大小的 V 和 $V \rightarrow \infty$, 试求出物态方程. (有限大小的 V 可能需要做一些数值计算)

解: 巨配分函数的根

$$z = -1, V \text{重}$$

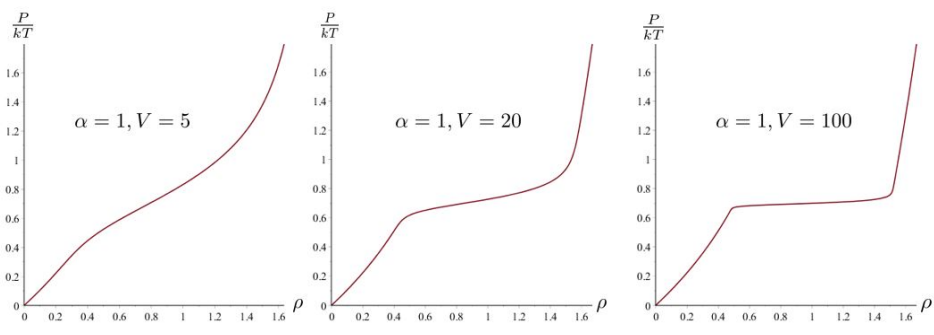
$$z_n = e^{i \frac{(2n-1)\pi}{\alpha V}}, n = 1, 2, \dots, \alpha V$$

当 $V \rightarrow \infty$, $z = 1$ 是 z_n 的极限点.

$$\frac{P}{kT} = \frac{1}{V} \ln \Xi = \ln(1+z) + \frac{1}{V} \ln(1+z^{\alpha V})$$

$$\rho = z \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{P}{kT} \right) = \frac{z}{1+z} + \frac{\alpha z^{\alpha V}}{1+z^{\alpha V}}$$

消去 z 就可以得到物态方程. 对于 $\alpha = 1$, 不同体积 V 的物态方程的计算结果见下图, 可以看到随着 V 的增加, 物态方程过渡到存在两个相的情形.



当 $V \rightarrow \infty$

$$\frac{P}{kT} = \begin{cases} \ln(1+z) & z < 1 \\ \ln(1+z) + \alpha \ln z & z > 1 \end{cases}$$

$$\rho = z \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{P}{kT} \right) = \begin{cases} \frac{z}{1+z} & z < 1 \\ \frac{z}{1+z} + \alpha & z > 1 \end{cases}$$

于是

$$\frac{P}{kT} = \begin{cases} \ln\left(\frac{1}{1-\rho}\right) & \rho < \frac{1}{2} \\ \ln 2 & \frac{1}{2} < \rho < \alpha + \frac{1}{2} \\ \ln \frac{(\rho-\alpha)^\alpha}{(1-\rho+\alpha)^{\alpha+1}} & \rho > \alpha + \frac{1}{2} \end{cases}$$

2. 在自由边界条件下（即链的两个端点没有限制），试求出一维 Ising 模型的自由能，将所得结果与周期性边界条件的结果比较。在链长 N 很大时（宏观尺寸），两个边界条件的结果相同。请计算：1, 比热；2, $M = \langle \frac{1}{N} \sum_i s_i \rangle$ ；3, 证明在有限温度下，当 $h \rightarrow 0$ 时， $M = 0$ ，在 $T = 0$ 时，当 $h \rightarrow 0$ 时， $M \neq 0$ 。

解： 在自由边界下，配分函数可以写成

$$Q = \sum_{s_1, s_2, \dots, s_N} A_{s_1 s_2} A_{s_2 s_3} \cdots A_{s_{N-1} s_N} e^{\beta h s_N} = \sum_{s_1 s_N} (A^{N-1})_{s_1 s_N} e^{\beta h s_N}$$

其中，矩阵 A 的定义与周期性边界条件时相同。设 A 的本征值为 λ_1 和 λ_2 且 $\lambda_+ > \lambda_-$ ，则

$$A = U \Lambda U^{-1}$$

其中， U 是 A 的本征矢量构成的矩阵， $\Lambda = \text{diag}[\lambda_+, \lambda_-]$ 为本征值的对角矩阵。于

是

$$\begin{aligned}
 Q &= \sum_{s_1 s_N} (U \Lambda^{N-1} U^{-1})_{s_1 s_N} e^{\beta h s_N} \\
 &= \lambda_+^{N-1} ((U_{++} U_{++}^{-1} + U_{-+} U_{++}^{-1}) e^{\beta h} + (U_{++} U_{+-}^{-1} + U_{-+} U_{+-}^{-1}) e^{-\beta h}) \\
 &\quad + \lambda_-^{N-1} ((U_{+-} U_{-+}^{-1} + U_{--} U_{-+}^{-1}) e^{\beta h} + (U_{+-} U_{--}^{-1} + U_{--} U_{--}^{-1}) e^{-\beta h}) \\
 &= \lambda_+^{N-1} X + \lambda_-^{N-1} Y
 \end{aligned}$$

这里 X 和 Y 的具体表达式需要对 A 对角化, 求出矩阵 U 后才能算出, 如果仅仅考虑 $N \rightarrow \infty$ 时的结果, 而不关心其趋于极限时的行为, 则无需计算他们的具体表达式, 只要注意到 X 和 Y 与 N 无关, 于是

$$F = \lim_{N \rightarrow \infty} -kT \ln Q = -NkT \ln \lambda_+$$

与周期性边界条件的结果相同.

$$\lambda_+ = e^{\beta J} \left(\cosh(\beta h) + (e^{-4\beta J} + \sinh^2(\beta h))^{1/2} \right)$$

简单计算给出内能

$$\begin{aligned}
 \frac{E}{N} &= -\frac{1}{N} \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \\
 &= \frac{-h \sinh(\beta h)}{(e^{-4\beta J} + \sinh^2(\beta h))^{1/2}} - J \coth(2\beta J) \\
 &\quad + \frac{J e^{-2\beta J} \operatorname{csch}(2\beta J)}{(e^{-4\beta J} + \sinh^2(\beta h))^{1/2}}
 \end{aligned}$$

当外场为 0 时

$$\frac{E}{N} = -J \tanh(\beta J)$$

比热为

$$\begin{aligned}
 c = \frac{\partial \frac{E}{N}}{\partial T} &= k\beta^2 \left[\frac{h e^{-4\beta J} (h \cosh(\beta h) + 2J \sinh(\beta h))}{(e^{-4\beta J} + \sinh^2(\beta h))^{3/2}} \right. \\
 &\quad - 2J^2 \operatorname{csch}^2(2\beta J) + \frac{2J^2 \operatorname{csch}^2(2\beta J) \cosh(\beta h)}{(e^{-4\beta J} + \sinh^2(\beta h))^{1/2}} \\
 &\quad \left. - \frac{(Jh \sinh(\beta h)(e^{-4\beta J} - 1) + 2J^2 e^{-4\beta J} \cosh(\beta h)) e^{-2\beta J} \operatorname{csch}(2\beta J)}{(e^{-4\beta J} + \sinh^2(\beta h))^{3/2}} \right]
 \end{aligned}$$

当外场为 0 时, 上式简化为

$$c = k\beta^2 J^2 \operatorname{sech}^2(\beta J)$$

磁化为

$$M = -\frac{1}{N} \frac{\partial F}{\partial h} = \frac{\sinh(\beta h)}{(e^{-4\beta J} + \sinh^2(\beta h))^{1/2}}$$

当 $h \rightarrow 0$ 时, $M \rightarrow 0$. 如果先取 $T \rightarrow 0$ 的极限, 再取 $h \rightarrow 0$ 的极限, 得到自发磁化

$$M_{sp} = \lim_{h \rightarrow 0} \lim_{T \rightarrow 0} M = 1$$

即绝对 0 度时, 所有自旋取向相同.

3. Onsager 求得 $h = 0$ 时 $N = L \times L$ 格点上二维 Ising 模型的自由能为

$$F = -Nk_B T \ln 2 + Nk_B T \ln(1 - \tanh^2(\beta J)) - \frac{1}{2} k_B T \sum_{p=0}^L \sum_{q=0}^L \ln \left((1 + \tanh^2(\beta J))^2 - 2 \tanh(\beta J) (1 - \tanh^2(\beta J)) \left(\cos \frac{2\pi p}{L} + \cos \frac{2\pi q}{L} \right) \right)$$

试由此出发, 证明当 $L \rightarrow \infty$ 时, 上述求和可以写成积分. 请尽可能简化这个积分, 并用特殊函数表示出来. 由所得结果证明比热在温度 $T = T_c$ 时发散, 求出 T_c . (这里的计算涉及椭圆函数, 如果对于椭圆函数的性质等很不熟悉, 可以跳过这一部分, 直接做下面的部分)

通过分析上述积分, 找出可能的奇点并讨论其性质, 参考讲义的处理, 得到临界温度 T_c 和 T_c 附近比热的行为.

解: 由于

$$\begin{aligned} \tanh(\beta J) (1 - \tanh^2(\beta J)) &= \frac{\sinh(\beta J)}{\cosh^3(\beta J)} \\ 1 + \tanh^2(\beta J) &= \frac{\cosh^2(\beta J) + \sinh^2(\beta J)}{\cosh^2(\beta J)} = \frac{\cosh(2\beta J)}{\cosh^2(\beta J)} \end{aligned}$$

得到

$$\begin{aligned} &\ln \left((1 + \tanh^2(\beta J))^2 - 2 \tanh(\beta J) (1 - \tanh^2(\beta J)) \left(\cos \frac{2\pi p}{L} + \cos \frac{2\pi q}{L} \right) \right) \\ &= \ln \frac{\sinh(\beta J)}{\cosh^3(\beta J)} + \ln \left(2 \cosh(2\beta J) \coth(2\beta J) - 2 \left(\cos \frac{2\pi p}{L} + \cos \frac{2\pi q}{L} \right) \right) \end{aligned}$$

令 $f = \frac{F}{Nk_B T}$, 代入上面的结果, 得到

$$f = -\frac{1}{2} \ln(2 \sinh(2\beta J)) - \frac{1}{2N} \sum_{p=0}^L \sum_{q=0}^L \ln \left(2 \cosh(2\beta J) \coth(2\beta J) - 2 \left(\cos \frac{2\pi p}{L} + \cos \frac{2\pi q}{L} \right) \right)$$

当 $L \rightarrow \infty$, 注意到 $N = L^2$, 上面的结果可以写成积分形式

$$f = -\frac{1}{2} \ln(2 \sinh(2\beta J)) - \frac{1}{2(2\pi)^2} \int_0^{2\pi} d\omega_1 \int_0^{2\pi} d\omega_2 \ln(2 \cosh(2\beta J) \coth(2\beta J) - 2(\cos \omega_1 + \cos \omega_2))$$

对于每个积分

$$\int_0^{2\pi} d\omega = \int_0^{\pi} d\omega + \int_{\pi}^{2\pi} d\omega$$

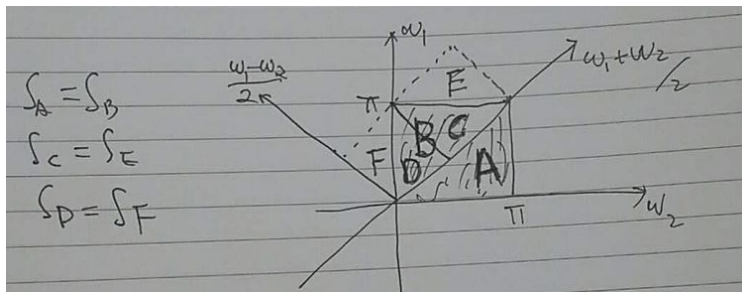
第二项做变换 $\omega \rightarrow 2\pi - \omega$, 被积函数只通过 $\cos \omega$ 与 ω 有关, 在上述变换下不变, $d\omega \rightarrow -d\omega$, 积分限 $[\pi, 2\pi] \rightarrow [\pi, 0]$, 交换上下限, 与第一项相同. 更一般的, 有 $\int_a^{\pi} = \int_{\pi}^{2\pi-a}$ 于是,

$$f = -\frac{1}{2} \ln(2 \sinh(2\beta J)) - \frac{4}{2(2\pi)^2} \int_0^{\pi} d\omega_1 \int_0^{\pi} d\omega_2 \ln(2 \cosh(2\beta J) \coth(2\beta J) - 2(\cos \omega_1 + \cos \omega_2))$$

再做变换

$$\delta_1 = \frac{\omega_1 + \omega_2}{2}, \quad \delta_2 = \frac{\omega_1 - \omega_2}{2}$$

注意到 $\int_a^{\pi} = \int_{\pi}^{2\pi-a}$, 积分限适当变换后 (图) 得到



$$\begin{aligned} & \frac{4}{2(2\pi)^2} \int_0^{\pi} d\omega_1 \int_0^{\pi} d\omega_2 \ln(2 \cosh(2\beta J) \coth(2\beta J) - 2(\cos \omega_1 + \cos \omega_2)) \\ &= \frac{1}{\pi^2} \int_0^{\pi} d\delta_1 \int_0^{\pi/2} d\delta_2 \ln(2 \cosh(2\beta J) \coth(2\beta J) - 4 \cos \delta_1 \cos \delta_2) \\ &= \frac{1}{\pi^2} \int_0^{\pi} d\delta_1 \int_0^{\pi/2} d\delta_2 \left(\ln(4 \cos \delta_2) + \ln \left(\frac{D}{2 \cos \delta_2} - \cos \delta_1 \right) \right) \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi/2} d\delta_2 \left(\ln(4 \cos \delta_2) + \ln \left(\frac{D}{2 \cos \delta_2} + \sqrt{\left(\frac{D}{2 \cos \delta_2} \right)^2 - 1} \right) - \ln 2 \right) \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi/2} d\delta_2 \ln \left(D + \sqrt{D^2 - 4 \cos^2 \delta_2} \right) \end{aligned}$$

其中

$$D = \cosh(2\beta J) \coth(2\beta J)$$

对积分变量分别做变换 $\delta \rightarrow \delta + \frac{\pi}{2}$ 和 $\delta \rightarrow \frac{\pi}{2} - \delta$, 可以证明

$$\int_0^{\pi/2} d\delta f(\cos^2 \delta) = \int_0^{\pi/2} d\delta f(\sin^2 \delta) = \int_{\pi/2}^{\pi} d\delta f(\cos^2 \delta)$$

于是, 上面的积分可以写成

$$\frac{1}{2} \ln(2D) + \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi d\delta \ln \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 - \kappa^2 \sin^2 \delta} \right)$$

其中

$$\kappa = \frac{2}{D}$$

于是

$$\begin{aligned} f &= -\frac{1}{2} \ln(2 \sinh(2\beta J)) - \frac{1}{2} \ln(2D) - \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi d\delta \ln \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 - \kappa^2 \sin^2 \delta} \right) \\ &= -\ln(2 \cosh(2\beta J)) - \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi d\delta \ln \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 - \kappa^2 \sin^2 \delta} \right) \end{aligned}$$

内能为

$$E = \frac{1}{N} \left(F - T \frac{\partial F}{\partial T} \right) = -T^2 \frac{\partial \left(\frac{F}{T} \right)}{\partial T} = \frac{\partial \beta F}{\partial \beta}$$

每个自旋的内能

$$u = \frac{E}{N} = \frac{\partial f}{\partial \beta}$$

求得

$$u = -2J \tanh 2\beta J + \frac{1}{2\kappa} \frac{d\kappa}{d\beta} \left(-1 + \frac{1}{\pi} \int_0^\pi d\delta \frac{1}{\sqrt{1 - \kappa^2 \sin^2 \delta}} \right)$$

得到上式时, 利用了

$$\begin{aligned} & \int_0^\pi d\delta \frac{\sin^2 \delta}{\sqrt{1 - \kappa^2 \sin^2 \delta} (1 + \sqrt{1 - \kappa^2 \sin^2 \delta})} \\ &= \frac{1}{\kappa^2} \int_0^\pi d\delta \frac{(1 + \sqrt{1 - \kappa^2 \sin^2 \delta})(1 - \sqrt{1 - \kappa^2 \sin^2 \delta})}{\sqrt{1 - \kappa^2 \sin^2 \delta} (1 + \sqrt{1 - \kappa^2 \sin^2 \delta})} \\ &= -\frac{\pi}{\kappa^2} + \frac{1}{\kappa^2} \int_0^\pi d\delta \frac{1}{\sqrt{1 - \kappa^2 \sin^2 \delta}} \end{aligned}$$

由 κ 的定义, 求得

$$\frac{1}{\kappa} \frac{d\kappa}{d\beta} = -2J \coth 2\beta J (2 \tanh^2 2\beta J - 1)$$

最后得到

$$u = -J \coth(2\beta J) \left(1 + \frac{1}{\pi} \kappa' K_1(\kappa) \right)$$

这里

$$K_1(\kappa) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\delta}{\sqrt{1 - \kappa^2 \sin^2 \delta}}$$

为第一类完全椭圆积分.

$$\kappa = \frac{2 \sinh(2\beta J)}{\cosh^2(2\beta J)}, \quad \kappa' = 2 \tanh^2(2\beta J) - 1, \quad \kappa^2 + \kappa'^2 = 1$$

对温度求导, 得到单个自旋的比热容

$$c = \frac{2k_B}{\pi} (\beta J \coth(2\beta J))^2 \left(2K_1(\kappa) - 2E_1(\kappa) - (1 - \kappa') \left(\frac{\pi}{2} + \kappa' K_1(\kappa) \right) \right)$$

其中

$$E_1(\kappa) = \int_0^{\pi/2} d\delta \sqrt{1 - \kappa^2 \sin^2 \delta}$$

为第二类完全椭圆积分.

为了得到上述关系, 需要用到如下关系式, 令 $X = \sqrt{1 - \kappa^2 \sin^2 \delta}$, 则

$$\frac{d}{d\delta} \left(\frac{\sin \delta \cos \delta}{X} \right) = \frac{1 - 2\sin^2 \delta + \kappa^2 \sin^4 \delta}{X^3}$$

$$\sin^2 \delta = \frac{1 - X^2}{\kappa^2}$$

由此得到

$$\frac{1}{X^3} = \frac{X}{1 - \kappa^2} - \frac{\kappa^2}{1 - \kappa^2} \frac{d}{d\delta} \left(\frac{\sin \delta \cos \delta}{X} \right)$$

当 $\kappa = 1$ ($\kappa' = 0$) 时, $K_1(\kappa)$ 奇异, 其行为是

$$K_1(\kappa) \approx \ln \frac{4}{\kappa'}, \quad E_1(\kappa) \approx 1$$

对应的 T_c 由 $\kappa' = 0$ 确定

$$2 \tanh^2(2\beta_c J) = 1$$

在 T_c 附近,

$$c = \frac{2k_B}{\pi} (2\beta_c J)^2 \left(-\ln \left| 1 - \frac{\beta}{\beta_c} \right| \ln \left(\frac{1}{2\beta_c J} \right) - \left(1 + \frac{\pi}{4} \right) \right)$$

即比热容按照 $\ln |(T - T_c)/T_c|$ 的方式发散.

4. 如果把一维 Ising 模型推广为

$$H = -J \sum_{i=1}^N S_i S_{i+1}$$

其中 S_i 可以取三个值 1, 0, -1, $J > 0$. 试求出配分函数并由此得到内能的低温极限.

5. Landau 假定在临界点附近自由能可以写成

$$G = \frac{1}{2} a t \eta^2 + \frac{1}{4} c \eta^4 - h \eta$$

式中 η 称为序参数. $t = \frac{T - T_c}{T_c}$ 为相对温度, T_c 是临界温度. 序参量的值由自由能的极小确定. 试证明

(1). 当 $h = 0, T \rightarrow T_c$ 即 $t \rightarrow 0$ 时, $\eta \sim \sqrt{-t}, \chi = \frac{\partial \eta}{\partial h} \sim \frac{1}{t}$.

(2). 当 $h = 0, T > T_c$ 且 $T \rightarrow T_c$ 时, 与序参量相关的热容量为 0; 而 $T < T_c$ 且 $T \rightarrow T_c$ 时, 与序参量相关的热容量为 $\frac{a^2}{2cT_c}$.

(3). 当 $t = 0$ 时, 对于小的 $h, \eta = \left(\frac{h}{c}\right)^{1/3}$.

解:

对自由能求极小

$$\frac{dG}{d\eta} = at\eta + c\eta^3 - h = 0$$

$h = 0$, 上式的解是

$$\eta = 0, \quad \eta = \pm \sqrt{\frac{-at}{c}}$$

当 $t > 0$ 时, 非零解为虚数, 非物理, 只有 0 解.

当 $t < 0$ 时, 0 解对应于自由能等于 0, 非零解对应于

$$G = -\frac{1}{2} \frac{a^2 t^2}{c} + \frac{1}{4} c \frac{a^2 t^2}{c^2} = -\frac{1}{4} \frac{a^2 t^2}{c} < 0$$

所以, 应选择非零解.

(1) 当 $t > 0, t \rightarrow 0, h \rightarrow 0$ 时, η 是小量, 略去 η^3 , 解得

$$\eta = \frac{h}{at}, \quad \chi = \frac{\partial \eta}{\partial h} = \frac{1}{at}$$

当 $t < 0, h \rightarrow 0$,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta}{\partial h} (at + 3c\eta^2) - 1 &= 0 \\ \chi &= \frac{\partial \eta}{\partial h} = \frac{1}{at + 3c\eta^2} = \frac{1}{-2at} \end{aligned}$$

(2) 熵

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{1}{2T_c} a\eta^2$$

焓

$$H = G + TS = \frac{1}{2} a \left(t - \frac{T}{T_c}\right) \eta^2 + c\eta^4 - h\eta = -\frac{1}{2} a\eta^2 + c\eta^4 - h\eta$$

$h = 0, t > 0$ 时, $\eta = 0$, 即 $H = 0$, 热容量为 0.

$h = 0, t < 0$ 时, $\eta = \pm \sqrt{\frac{-at}{c}}$,

$$H = \frac{1}{2T_c} \frac{a^2 t}{c} + \frac{1}{4} c \frac{a^2 t^2}{c^2}$$

热容量

$$C = \frac{1}{2} \frac{a^2}{cT_c} + \frac{1}{2T_c c} a^2 t$$

$t \rightarrow 0$ 时

$$C = \frac{a^2}{2T_c c}$$

(3). $t = 0$ 时,

$$c\eta^3 - h = 0, \quad \eta = \left(\frac{h}{c}\right)^{1/3}$$

6. (选作) 试讨论 Van der Waals 方程的临界点附近的行为, 特别是液汽两相密度差和压缩率随温度变化的关系和临界指数.

解:

利用临界压强, 临界温度和临界体积分分别作为压强, 温度和体积的单位, Van der Waals 方程可以写成如下约化形式

$$\left(P + \frac{3}{v^2}\right)(3v - 1) = 8T$$

令: $t = T - 1$, $\tilde{v} = v - 1$, $\tilde{p} = p - 1$, 把 \tilde{p} 对 t 和 \tilde{v} 展开, 得到

$$\tilde{p} = 4t - 6t\tilde{v} - \frac{3}{2}\tilde{v}^3$$

略去了 \tilde{v}^4 及以上的项. $t\tilde{v}^2$ 的项比 \tilde{v}^3 的幂次要高, 也略去了.

\tilde{p} 对 \tilde{v} 的导数为

$$\left(\frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{v}}\right)_t = -6t - \frac{9}{2}\tilde{v}^2$$

当 $t \geq 0$ 时, $\left(\frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{v}}\right)_t \leq 0$, 没有相变发生; $t < 0$ 时, 在 $\tilde{v}^2 < -\frac{4}{3}t$ 的一段, $\left(\frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{v}}\right)_t > 0$, 系统不稳定, 将有相变发生. 相变的条件是两相的温度相同, 压强相同, 化学势相同. 沿等温线, 化学势相同对应于等面积法则, 注意到 $\tilde{p} - 4t$ 是 \tilde{v} 的奇函数, 等面积法则结合等压条件就成为 $\tilde{p} - 4t = 0$, 即

$$\tilde{p} - 4t = -6t\tilde{v}_a - \frac{3}{2}\tilde{v}_a^3 = -6t\tilde{v}_b - \frac{3}{2}\tilde{v}_b^3 = 0$$

式中 v_a 和 v_b 是 ab 两相共存时 a 相和 b 相的摩尔体积. 设 $v_a < v_b$, 由此得到

$$\tilde{v}_b = -\tilde{v}_a = \sqrt{-4t}$$

两相的摩尔体积之差:

$$\delta\tilde{v} = \tilde{v}_b - \tilde{v}_a = 4\sqrt{-t}$$

我们看到, 当 $t < 0$ 时, 气液两相共存, 其密度差为

$$\delta\rho \propto \frac{1}{1+\tilde{v}_a} - \frac{1}{1+\tilde{v}_b} \propto \tilde{v}_b - \tilde{v}_a = 4\sqrt{-t}$$

当 $t \geq 0$ 时, 气相和液相的区别消失, 称为流体相. 从共存相到流体相, 密度差连续的变为 0, 其趋于零的方式与 $t^{1/2}$ 成正比. 因为 $\tilde{v} \sim t^{1/2}$, 所以 $t\tilde{v}^2 \sim \tilde{v}^4$, 因此可以在前面的展开式中忽略.

临界点附近的压缩率

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial \tilde{p}} \right)_T = \frac{1}{1+\tilde{v}} \frac{1}{6t + \frac{9}{2}\tilde{v}^2}$$

在临界点以上, $t > 0$, 考虑沿临界密度 $\tilde{v} = 0$ 时 κ_T 随温度的变化, $v = 1$.

$$\kappa_T = \frac{1}{6t}$$

即按照 $1/t$ 的方式发散.

在临界点以下, $t < 0$, 两相共存, 压缩率发散.

7. 高温级数分析

对于简单立方格子伊辛铁磁模型, 分析零外场磁感应强度高温级数, 求出 T_C 和 γ 的估计值, 级数的系数见讲义.

8. 利用标度假定, 证明自由能的奇异部分的标度形式为

$$g(t, h) = \xi^{-d} \hat{f}(h\xi^{d-\beta/\nu})$$

密度关联函数的标度形式为

$$C(p) = \xi^{2-\eta} g(p\xi)$$

9. Ising 链的重整化

a: 从 $K = 1$ 出发, 应用公式 (7.13) - (7.15) 进行迭代, 求得 4 阶的 K_j 和 $g(K_j, 0)$, 应用所得的结果, 求无量纲的每个自旋的自由能 f 的近似值. 你得到的结果应该与精确值 $f = 1.127 \dots$ 很接近.

b: 证明零场下的递推关系 (7.13) 可以写成

$$\tanh K' = \tanh^2 K$$

它意味着关联长度的递推关系是

$$\xi'(K', 0) = \frac{1}{2}\xi(K, 0)$$

10. 一阶累积量近似

应用图 7.16 中的自旋分块方法, 在一阶累积量近似之下, 求出: a, 正方形; b, 三角形; 和 c, 蜂窝形格子上的二维 Ising 模型的临界指数. 同样可以得到这些系统的临界温度, 从精确解得到的临界温度分别是 $K_{c,sq} \approx 0.441$, $K_{c,triang} \approx 0.275$, $K_{c,hom} \approx 0.658$.

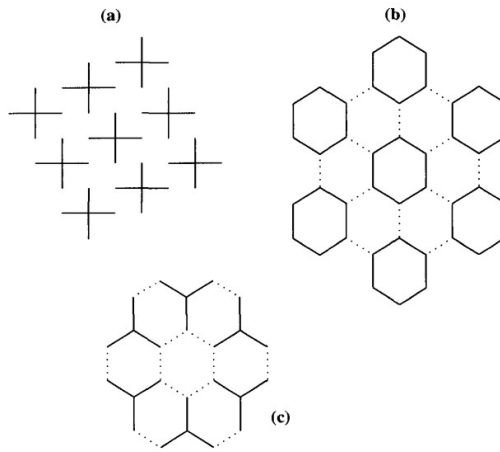


图 12.8.5: 习题 7.2 中的分块方式

11. 二阶累积量近似

应用 (7.68) 式下面的截断方法, 在二阶累积量近似下, 得到三角形格子上的 Ising 模型的递推关系 (7.69).

12. 证明, 如果只作标度变换, $s_p = \lambda_b s_{bp}$, $p \rightarrow bp$, 当 $\lambda_b = b^{1+\frac{d}{2}}$, $d > 3$ 时, u_{2n} , $n > 3$ 是无关参数, 这里 u_{2n} 是哈密顿中下述项的系数.

$$\int s_1 s_2 \cdots s_{2n} \delta(1 + 2 + \cdots + 2n)$$

13. 各向异性的 Heisenberg 模型的 ϵ 展开

将 7.7 节中的方法应用到具有如下 Landau-Ginzburg-Wilson 哈密顿量的各向异

性 n -矢量模型

$$\begin{aligned}
 H = & -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\alpha=1}^{n-1} (r_s + q^2) S_{\mathbf{q}}^{\alpha} S_{-\mathbf{q}}^{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} (r_n + q^2) S_{\mathbf{q}}^n S_{-\mathbf{q}}^n \\
 & + \frac{V_1}{N} \sum_{\{\mathbf{q}_j\}} \sum_{\alpha, \beta < n-1} S_{\mathbf{q}_1}^{\alpha} S_{\mathbf{q}_2}^{\alpha} S_{\mathbf{q}_3}^{\beta} S_{-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3}^{\beta} \\
 & + \frac{2V_2}{N} \sum_{\{\mathbf{q}_j\}} \sum_{\alpha < n} S_{\mathbf{q}_1}^{\alpha} S_{\mathbf{q}_2}^{\alpha} S_{\mathbf{q}_3}^n S_{-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3}^n \\
 & + \frac{V_3}{N} \sum_{\{\mathbf{q}_j\}} S_{\mathbf{q}_1}^n S_{\mathbf{q}_2}^n S_{\mathbf{q}_3}^n S_{-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3}^n.
 \end{aligned} \tag{7.168}$$

显然, $r_s = r_n$, $V_1 = V_2 = V_3$ 对应于各向同性的 n -矢量模型. Ising 模型对应于 $r_s = \infty$, $V_1 = V_2 = 0$ 及 $m = (n-1)$ -矢量模型对应于 $r_n = \infty$, $V_2 = V_3 = 0$.

(a), 证明保留到 ϵ 的一阶后的递推关系为:

$$\begin{aligned}
 r'_s &= l^2 \left[r_s - \frac{4(n+1)c\delta}{1+r_s} V_1 - \frac{4c\delta}{1+r_n} V_2 \right] \\
 r'_n &= l^2 \left[r_n - \frac{4(n-1)c\delta}{1+r_s} V_2 - \frac{12c\delta}{1+r_n} V_3 \right] \\
 V'_1 &= l^\epsilon \left[V_1 + \frac{4(n+7)c\delta}{(1+r_s)^2} V_1^2 + \frac{4c\delta}{(1+r_n)^2} V_2^2 \right] \\
 V'_2 &= l^\epsilon \left[V_2 + \frac{16c\delta}{(1+r_s)(1+r_n)} V_2^2 \right. \\
 & \quad \left. + \frac{4(n+1)c\delta}{(1+r_s)^2} V_1 V_2 + \frac{12c\delta}{(1+r_n)^2} V_2 V_3 \right] \\
 V'_3 &= l^\epsilon \left[V_3 + \frac{36c\delta}{(1+r_n)^2} V_3^2 + \frac{4(n-1)c\delta}{(1+r_s)^2} V_2^2 \right]
 \end{aligned} \tag{7.169}$$

其中 $l = 1 + \delta$, 在对关联函数的外壳层积分时应用了近似 (7.163) 和 (7.166).

b), 证明对 Heisenberg, XY 和 Ising 模型, 可以重新得到线性化的递推关系 (7.147) 和 (7.151).

(c), 考虑各向同性的 n -矢量不动点处的一般线性化递推关系. 特别是在保留到 ϵ 的一阶时, 证明对于 $j = 3, 4, 5$, 矩阵 \mathbf{M} [类似于 (7.151)] 具有 $M_{j1} = M_{j2} = 0$. 因此有两个如下形式的右本征矢

$$\begin{bmatrix} a \\ b \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

证明对应的指数为

$$y_1 = 2 - \frac{n+2}{n+8}\epsilon, \quad y_2 = 2 - \frac{2}{n+8}\epsilon$$

对很小的各向异性,

$$a = \frac{r_n - r_s}{r_s}$$

我们可以将临界点处的零场自由能的奇异部分表达成如下的标度形式

$$g_s(t, a, 0) = l^{-d} g_s(tl^{y_1}, al^{y_2}, 0) = |t|^{d/y_1} \psi(a/|t|^\phi)$$

其中

$$\phi = \frac{y_2}{y_1} = 1 + \frac{n}{2(n+8)}\epsilon$$

被称为“渡越”指数. 注意此时稳定的不动点是 Ising 不动点, 而不是各向同性不动点.

(d), 研究 $a = 10^{-3}$ 的各向异性的 Heisenberg 模型. 给出能够测量出渐近的 Ising 临界指数的稳定范围.

(e), 在 Ising 和 XY 不动点, 重做 (c) 部分 (就是, $n = 3$) 的分析, 证明指数 y_2 是负的 (即, 两个不动点都是稳定的).

12.9 第十一章习题解答

1. 求解郎之万方程, 计算布朗粒子在长时间下位移平方的平均值. (可以对三维情形求解, 或者对一维情形求解).

解: 朗之万方程

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = -\alpha \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \mathbf{X}(t)$$

右边的第一项为阻尼力, $\alpha = 6\pi\eta a$, 其中 η 为液体的粘滞系数, a 为布朗粒子的半径. $\mathbf{X}(t)$ 是布朗粒子所受的随机力.

朗之万方程可以写成速度的方程

$$m \frac{d\mathbf{u}}{dt} + \alpha \mathbf{u} = \mathbf{X}(t)$$

速度 \mathbf{u} 可以解出

$$\mathbf{u}(t) = \mathbf{u}(0)e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{1}{m}e^{-\frac{t}{\tau}} \int_0^t e^{\frac{t'}{\tau}} \mathbf{X}(t') dt'$$

式中 $\tau = \frac{m}{\alpha}$. 在朗之万方法中, 我们设想很多个相同宏观条件下的布朗粒子, 并计算系综平均值, 由于

$$\langle \mathbf{X}(t) \rangle = 0$$

所以

$$\langle \mathbf{u}(t) \rangle = 0$$

而

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{u}(t)^2 \rangle &= \langle \mathbf{u}(0)^2 \rangle e^{-2\frac{t}{\tau}} + 2e^{-\frac{t}{\tau}} \frac{1}{m} e^{-\frac{t}{\tau}} \int_0^t e^{\frac{t'}{\tau}} \langle \mathbf{u}(0) \mathbf{X}(t') \rangle dt' \\ &\quad + \frac{1}{m^2} e^{-2\frac{t}{\tau}} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 e^{\frac{t_1+t_2}{\tau}} \langle \mathbf{X}(t_1) \mathbf{X}(t_2) \rangle \end{aligned}$$

注意到 $\langle \mathbf{u}(0) \mathbf{X}(t) \rangle = \langle \mathbf{u}(0) \rangle \langle \mathbf{X}(t) \rangle = 0$, 在长时间 $t \gg \tau$ 时, 第一项为 0, 上式成为

$$\langle \mathbf{u}(t)^2 \rangle = \frac{1}{m^2} e^{-2\frac{t}{\tau}} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 e^{\frac{t_1+t_2}{\tau}} \langle \mathbf{X}(t_1) \mathbf{X}(t_2) \rangle$$

为了进一步计算, 必须知道 $\langle \mathbf{X}(t_1) \mathbf{X}(t_2) \rangle$, 这是两个不同时刻的随机力的相关平均, 如果随机力没有时间关联, 那么, 当 $t_1 \neq t_2$ 时, 这个平均值为 0, 实际情况下, 随机力的关联时间是分子运动的时间尺度, 非常短, 远小于 τ , 所以在观察时间的尺度上, 可以看成是瞬时关联的, 从而可以写成

$$\langle \mathbf{X}(t_1) \mathbf{X}(t_2) \rangle = C \delta(t_1 - t_2)$$

这里 C 是一个常量. 把上述结果代入, 得到

$$\langle \mathbf{u}(t)^2 \rangle = \frac{1}{m^2} e^{-2\frac{t}{\tau}} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 e^{\frac{t_1+t_2}{\tau}} C \delta(t_1 - t_2)$$

对 t_2 积分, 得到

$$\langle \mathbf{u}(t)^2 \rangle = \frac{C}{m^2} e^{-2\frac{t}{\tau}} \int_0^t dt_1 e^{2\frac{t_1}{\tau}} = \frac{C}{m^2} \frac{\tau}{2} \left(1 - e^{-2\frac{t}{\tau}} \right)$$

当时间足够大时, 上式收敛到

$$\langle \mathbf{u}^2 \rangle = \frac{C\tau}{2m^2}$$

按照能量均分定律, $\frac{1}{2}m \langle \mathbf{u}^2 \rangle = \frac{3}{2}kT$, 于是

$$\frac{3kT}{m} = \frac{C}{2m\alpha}$$

$$C = 6\alpha kT$$

从而

$$\langle \mathbf{u}(t)^2 \rangle = \frac{3kT}{m} \left(1 - e^{-2\frac{t}{\tau}} \right)$$

速度对时间的积分给出位移

$$\mathbf{r}(t) = \int_0^t dt \mathbf{u}(t)$$

代入 $\mathbf{u}(t)$ 的表达式, 经过计算, 得到

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t) &= \tau \mathbf{u}(0) (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) + \frac{\tau}{m} \int_0^t dt' (1 - e^{-\frac{t'-t}{\tau}}) \mathbf{X}(t') \\ \langle \mathbf{r}(t) \rangle &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}(t)^2 \rangle &= \tau^2 \langle \mathbf{u}(0)^2 \rangle (1 - e^{-\frac{t}{\tau}})^2 \\ &\quad + \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \frac{\tau^2}{m^2} (1 - e^{-\frac{t'-t}{\tau}}) (1 - e^{-\frac{t''-t}{\tau}}) \langle \mathbf{X}(t') \mathbf{X}(t'') \rangle \\ &= \tau^2 \frac{3kT}{m} (1 - e^{-\frac{t}{\tau}})^2 + \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \frac{\tau^2}{m^2} (1 - e^{-\frac{t'-t}{\tau}})^2 6\alpha kT \delta(t' - t'') \\ &= \tau^2 \frac{3kT}{m} (1 - e^{-\frac{t}{\tau}})^2 + \frac{\tau^2}{m^2} 6\alpha kT (t - \frac{3}{2}\tau + 2\tau e^{-\frac{t}{\tau}} - \frac{1}{2}\tau e^{-2\frac{t}{\tau}}) \\ &= \frac{6K_B T}{\alpha} (t - \tau(1 - e^{-\frac{t}{\tau}})) \end{aligned}$$

当 $t \ll \tau$ 时,

$$\langle \mathbf{r}(t)^2 \rangle = \frac{3kT}{m} t^2 = \langle \mathbf{u}(0)^2 \rangle t^2$$

当 $t \gg \tau$ 时,

$$\langle \mathbf{r}(t)^2 \rangle = \frac{6K_B T}{\alpha} t = 6Dt$$

这里

$$D = \frac{kT}{\alpha}$$

是扩散系数.

2. 设想由半径为 a 的硬球分子构成气体, 试通过简单的物理论证, 得到平均自由程应为

$$l = \frac{1}{n\sigma}$$

这里, n 是气体分子的数密度, $\sigma = \pi a^2$ 为分子的截面积. (较为精确的计算结果与上式差一个数量级为 1 的系数). 利用这个平均自由程, 以及平均分子速度大约为

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{kT}{m}}$$

给出扩散系数, 热导率和粘滞系数的以温度和 σ 表示的结果. 注意粘滞系数与密度无关, 这是有点出乎意料的结果. 这个结论的实验证实曾经是存在分子的一个有力的支持.

解： 平均自由程 l 与气体的密度和截面有关，且应成为负相关关系，即密度高对应于小的 l ，截面大也对应于小的 l ，密度的量纲是长度的负三次方，截面为长度平方，量纲正确的组合就是、

$$l = \frac{1}{n\sigma}$$

仔细的计算结果与此相同，只是有一个数值因子。

扩散系数

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle l = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{kT}{m}} \frac{1}{n\sigma}$$

热传导系数

$$\kappa = \frac{1}{3} n \langle v \rangle l c = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{kT}{m}} \frac{1}{\sigma} c$$

这个结果与密度无关！

粘滞系数

$$\eta = \frac{1}{3} n \langle v \rangle m l = \frac{1}{3} \frac{\sqrt{mkT}}{\sigma}$$

与密度无关！初看起来，这个结果是奇怪的，直观上看，粘滞系数似乎应该随密度增加，而与密度无关的结果就成为检验模型的一个判据，实验表明，在一个相当大的密度范围内，气体的粘滞系数与密度关系非常微弱，这就成为实际上存在原子的一个间接证据。