高 等 统 计 物 理

2018年春季，星期二、五 19:00 – 21:40

中国科学院大学怀柔园区教1-215教室

课程主页：http://ruanwuzhi.itp.ac.cn（“课程”菜单）

主讲： 王延颋，中国科学院理论物理研究所
wangyt@itp.ac.cn

助教： 李申，中国科学院理论物理研究所
lishen@itp.ac.cn

课 程 大 纲

作业考勤：40%　　期中考试：30%　　期末考试：30%

预修课程：
1）高等数学；2）统计物理；3）线性代数；4）经典力学；5）高等量子力学

课本：杨展如，《量子统计物理学》

参考书目：
1）D. Chandler, “Introduction to Modern Statistical Mechanics”
2）F. Schwabl, “Statistical Mechanics”
3）R. K. Pathria & P. D. Beale, “Statistical Mechanics”
4）B. Cowan, “Topics in Statistical Mechanics”

5) N. G. van Kampen, “Stochastic Processes in Physics and Chemistry”

6）Kerson Huang, “Statistical Mechanics”
7）张先蔚，《量子统计力学》

1-3 学时：　课程简介及统计物理基础知识回顾；

4-6 学时：　量子系综（包括刘维尔定理）（*）

7-9 学时：　量子配分函数（*）

10-11 学时：经典与量子集团展开法

12-16 学时：相变与临界现象（*）

17-20 学时：晶格统计模型（包括KT 相变及渗流相变）（*）

21-23 学时：平均场理论 （*）

24-27 学时：涨落—耗散定理与随机过程

28-30 学时：期中考试

31-35 学时：玻色-爱因斯坦凝聚（*）

36-40 学时：超流相变与朗道超流理论

41-44 学时：费米气体 （*）

45-47 学时：朗道费米液体理论

48-53 学时：超导电性（*）

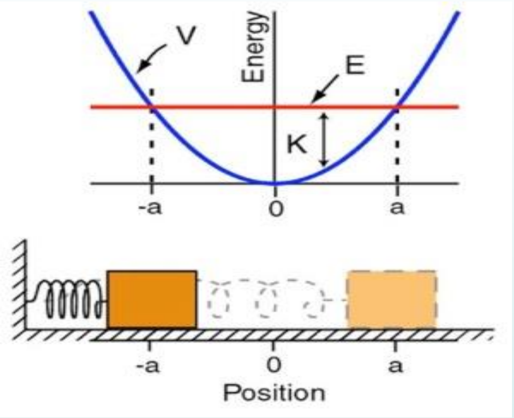
54-57 学时：重整化群理论与应用 （*）

58-60 学时：期末考试

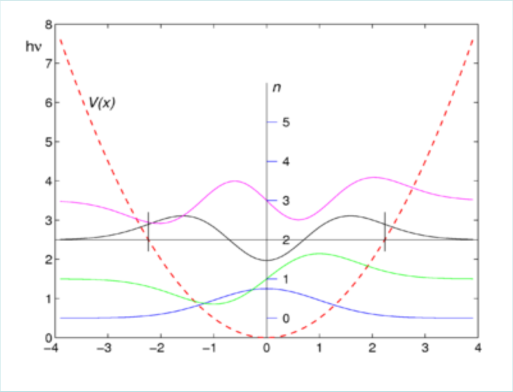
量子力学简要回顾

量子力学是研究亚原子粒子相关现象的主要物理学理论。

（1） 德布罗意波
（2） 测不准关系
（3） 力学量算符
（4） 不含时薛定谔方程
（5） 本征能量与本征波函数
（6） 波函数的叠加、几率
（7） 力学量平均值
（8） 左矢与右矢
（9） 算符的对易性
（10）态叠加原理
（11）有自旋粒子：玻色子与费米子



经典谐振子



量子谐振子

热力学四大定律

热力学（thermodynamics）是从宏观角度研究物质的热运动性质及其规律的学科。热力学并不追究由大量微观粒子组成的物质的微观结构，而只关心系统在整体上表现出来的热现象及其变化发展所必须遵循的基本规律。它满足于用少数几个能直接感受和可观测的宏观状态量诸如温度、压强、体积、浓度等描述和确定系统所处的状态。

热力学第零定律：如果两个热力学系统均与第三个热力学系统处于热平衡（温度相同），则它们彼此也必定处于热平衡。即热平衡是可传递的。由此可以定义温度。

热力学第一定律（能量守恒定律）：一个热力学系统的内能增量等于外界向它传递的热量与外界对它所做的功的和。

$$dU = \delta Q + \delta W - \mu dN$$

热力学第一定律否定了**第一类永动机**（即不消耗任何能量却能源源不断地对外做功的机器）的存在。

热力学第二定律：

克劳修斯表述：热量可以自发地从温度高的物体传递到较冷的物体，但不可能自发地从温度低的物体传递到温度高的物体。

开尔文-普朗克表述：不可能从单一热源吸取热量，并将这热量完全变为功，而不产生其他影响。

熵表述：随时间进行，一个孤立体系中的熵不会减小。

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

热力学第三定律：绝对零度时所有纯物质的完美晶体的熵值为零， 或者说绝对零度不可达到。

热力学基本方程： $dU \leq TdS + \delta W - \mu dN$

平衡态统计物理简要回顾

统计物理（statistical physics）用概率统计的方法对由大量粒子组成的宏观物体的物理性质及宏观规律作出微观解释。目前热力学极限下的平衡态统计物理理论比较成熟，而非平衡、有限系统、复杂系统、软物质统计等方面的理论尚在发展中。

量子力学与统计物理中随机性在数学上的不同：

量子力学中的波函数是干涉叠加，统计物理中的概率密度是统计叠加。

（1） 系综
（2） 等几率与各态历经假设
（3） 坐标空间与动量空间
（4） 玻尔兹曼分布
（5） 配分函数
（6） 热力学量
（7） 熵与自由能
（8） 热容
（9） 理想气体
（10）状态方程

➢**势能面（potential energy surface）**：由不同构型形成的势能的集合。

➢**系综（ensemble）**：系统在给定宏观条件下所有状态的集合。
微正则系综 *NVE*，正则系综 *NVT*，巨正则系综 μVT。

➢ **等几率原理**（principle of equal weights）：一个热力学体系有相同的几率访问每一个微观态（注意：不是能量的等几率！一个能量一般会对应很多微观态）。由等几率原理推导得出温度恒定系综下的 Boltzmann 分布：

$$P_i = \exp(-\beta E_i)/Z$$

其中配分函数（partition function） $Z=\sum_i \exp(-\beta E_i) \quad \beta = 1/k_B T$

➢ **各态历经**（ergodicity）：只要系统演化无穷长时间，总有几率历经势能面上的所有点。即在极限情况下，系综平均和时间平均是等价的。

➢ **系综平均**： $\langle A\rangle = \sum_i A_i \exp\left(-\beta E_i\right)/Z$

➢ **时间平均**： $\bar{A} = \lim_{t\to\infty}\frac{1}{t}\int_0^t A(t')\,dt' \approx \frac{1}{M}\sum_{i=1}^{M} A(t_i)$

常用热力学量

- 动能 $$U_{\mathrm{k}} = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} m_i \mathbf{v}_i^2 \right\rangle$$
- 温度 $$T = \frac{1}{dNk_{\mathrm{B}}} \left\langle \sum_{i=1}^{N} m_i \mathbf{v}_i^2 \right\rangle$$ 其中 *d* 是空间维数
- 势能 $$U_{\mathrm{p}} = \left\langle \sum_{i=1}^{N} U_{\mathrm{p}i} \right\rangle$$
- 压强 $$p = \frac{k_{\mathrm{B}}TN}{V} - \frac{1}{dV} \left\langle \sum_{i<j} \mathbf{f}_{ij} \bullet \mathbf{r}_{ij} \right\rangle$$
- 焓 $$H = U + pV$$ 可以理解为 *NPT* 下的有效总内能
- 熵 $$S = k_B \ln \Omega(N,V,E)$$ 其中 Ω是系统的总微观状态数
- **Helmholtz** 自由能 $$F = U - TS = -k_{\mathrm{B}}T \ln Z$$ *NVT* 下的自由能
- **Gibbs** 自由能 $$G = F + pV = U - TS + pV$$ *NPT* 下的自由能
- 化学势 $$\mu = \frac{\partial G}{\partial N}\bigg|_{T,p} = \frac{\partial F}{\partial N}\bigg|_{T,V}$$

理想气体：

没有相互作用的点粒子组成的气体。理想气体的性质：

（1）分子体积与气体体积相比可以忽略不计；

（2）分子之间没有任何作用力；

（3）粒子未碰撞器壁时作匀速运动，碰撞器壁时与热库发生作用调节速度，总体保持系统温度恒定；

（4）理想气体的内能是分子动能之和，势能为零。

理想气体配分函数： $$Z^{\mathrm{id}} = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \qquad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_{\mathrm{B}} T}}$$

理想气体状态方程： $$PV = Nk_{\mathrm{B}}T$$

范德华修正： $$\left(P + \frac{A}{V^2}\right)(V - B) = Nk_{\mathrm{B}}T$$

配分函数：

$$Z=\sum_i g_i\exp\left(-\beta U_i\right)=\int_0^{+\infty}\mathrm{d}U g\left(U\right)\exp\left(-\beta U\right)=\frac{1}{h^{3N}N!}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}^{3N}r\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}^{3N}p\exp\left(-\beta U\left(\{\mathbf{r}\},\{\mathbf{p}\}\right)\right)$$

由配分函数计算热力学量：

- 内能 $U=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z$
- 自由能 $F=-\frac{1}{\beta}\ln Z$
- 熵 $S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V=k_\mathrm{B}\ln Z-k_\mathrm{B}\beta\frac{\partial\ln Z}{\partial\beta}$
- 压强 $P=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}=\frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial\ln Z}{\partial V}\right)_{T,N}$
- 化学势 $\mu=\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}=\left(-\frac{1}{\beta}\frac{\partial\ln Z}{\partial N}\right)_{T,V}$
- 热容 $C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=k_\mathrm{B}\beta^2\frac{\partial^2\ln Z}{\partial\beta^2}=\left(T\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$

由于玻尔兹曼分布在数学上的特殊性，热容还可以用能量涨落计算得到。

如果知道了体系的配分函数，体系的所有热力学性质就都可以计算得到。问题是除了极少数简单体系，配分函数无法求得。因此往往通过实现“重要性采样”的分子模拟方法近似计算热力学量。

量 子 系 综

- **纯粹系综：**系统一直处于同一量子纯态。
- **混合系综：**系统以确定的概率出现在不同的纯态。
- 这两种系统都可以用**密度算符（统计算符）**$\hat{\rho}=\sum_i\left|\psi_i\right\rangle P_i\left\langle\psi_i\right|$ 来描述。相当于经典统计中的概率密度 P_i

- **密度算符的性质：**（1）迹等于1且与表象无关；（2）平方的迹对混合系综小于1，对纯粹系综等于1；（3）是厄密算符，因此本征值必为实数。(4)态矢量正交归一时，密度算符的本征矢量就是态矢量，相应的本征值就是P_i 。（5）热力学量的系综平均值 $\left\langle\hat{A}\right\rangle=\mathrm{tr}\left(\hat{A}\hat{\rho}\right)=\mathrm{tr}\left(\hat{\rho}\hat{A}\right)$ 。（6）密度算符在位置表象中的迹是对位置坐标的积分。（7）密度算符和哈密顿算符对易。

量子系综的密度算符：

- 微正则系综： $\hat{\rho} = 1/\Omega\left(U\right)$
- 正则系综： $\hat{\rho} = \exp(-\beta\hat{H})/Z$
- 巨正则系综： $\hat{\rho} = \exp\left(-\beta\left(\hat{H} - \mu\hat{N}\right)\right)/\Xi$

刘维尔定理

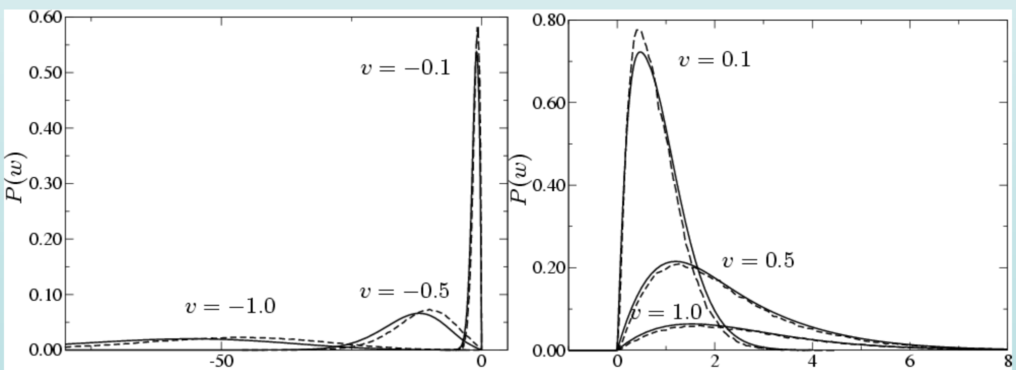
- **刘维尔定理：**系统的状态代表点密度在运动过程中是守恒的。

统计平衡时，系统出现在相轨道各处的概率相等。

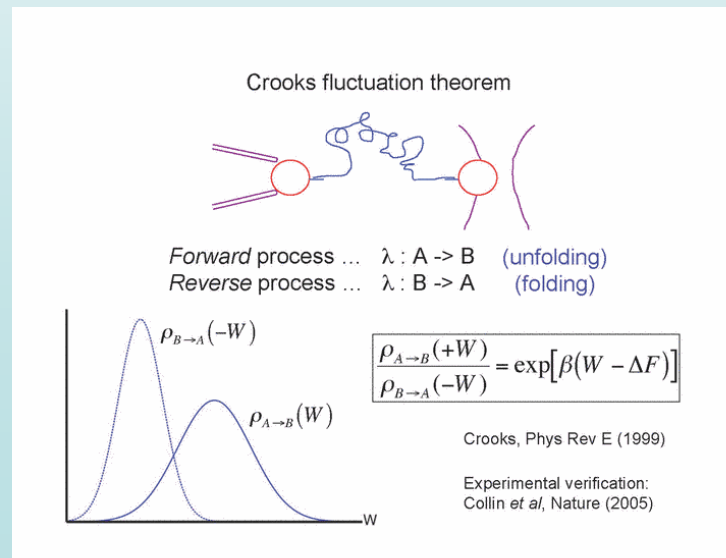
对于经典平衡系统 $\{D, H\} = 0$，量子平衡系统 $\left[\hat{\rho}, \hat{H}\right] = 0$

- **涨落定理（Fluctuation Theorems）：**两个热力学态间的自由能

差可以由非平衡过程对应的路径所做的功求得。是远离平衡态的等式。



$$\exp\left(-\frac{\Delta F}{k_\mathrm{B}T}\right) = \left\langle \exp\left(-\frac{W}{k_\mathrm{B}T}\right) \right\rangle$$



量子配分函数

- **独立粒子系统的统计分布：**玻色-爱因斯坦分布、费米-狄拉克分布、麦克斯韦-玻尔兹曼分布。

- 量子系综中用配分函数表达热力学量。

- **量子系统的经典极限判据**为平均粒子间距远大于平均热波长。

（1）从经典统计物理出发直接推导配分函数时，因子 $\frac{1}{N!}$ 是作为量子修正引入的，而以上推导中它是计入波函数对称性的自然结果，物理意义更加清晰；

（2）明确给出了可以作为经典系统处理的判据，即高温低密度条件；

（3）对于经典理想气体，粒子间不存在空间关联，而量子理想气体由于粒子的不可区分性会存在空间关联：玻色子呈现有效的吸引作用，费米子呈现有效的排斥作用。

- 理想费米气体的状态方程

$$\begin{cases} \dfrac{P}{k_B T} = \dfrac{1}{\lambda^3} f_{5/2}(z) \\ \dfrac{1}{v} = \dfrac{1}{\lambda^3} f_{3/2}(z) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \lambda = \sqrt{\dfrac{2\pi\hbar^2}{m k_B T}} \\ f_{5/2}(z) \equiv \dfrac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \mathrm{d}x x^2 \ln\left(1 + z\exp\left(-x^2\right)\right) = \sum_{l=1}^{\infty} \dfrac{(-1)^{l+1} z^l}{l^{5/2}} \\ f_{3/2}(z) \equiv z \dfrac{\partial}{\partial z} f_{5/2}(z) = \sum_{l=1}^{\infty} \dfrac{(-1)^{l+1} z^l}{l^{3/2}} \end{cases}$$

- 理想玻色气体的状态方程

$$\begin{cases} \dfrac{P}{k_B T} = \dfrac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \dfrac{1}{V}\ln(1-z) \\ \dfrac{1}{v} = \dfrac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) + \dfrac{1}{V}\dfrac{z}{1-z} \end{cases}$$

$$\begin{cases} g_{5/2}(z) \equiv -\dfrac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \mathrm{d}x x^2 \ln\left(1 - z\exp\left(-x^2\right)\right) = \sum_{l=1}^{\infty} \dfrac{z^l}{l^{5/2}} \\ g_{3/2}(z) \equiv z \dfrac{\partial}{\partial z} g_{5/2}(z) = \sum_{l=1}^{\infty} \dfrac{z^l}{l^{3/2}} \end{cases}$$

李—杨定理

由于在相变点热力学量（例如压强、磁化强度等）会出现奇异性（数值发散），而热力学量与配分函数密切相关,因此产生的有趣问题是是否可以用单一数学表达式描述能反映相变奇点的配分函数?

可以证明，在有限体积的情况下，不会出现热力学量的奇异性，而在热力学极限（体积 $V \to \infty$，粒子密度 $\frac{N}{V}$ 恒定）条件下，奇异性有可能出现。从数学的角度说，这是因为解析函数序列的极限函数不一定是解析的。实际存在的宏观系统可以认为非常接近热力学极限。

李政道、杨振宁用二体吸引刚球势的配分函数从理论上证明了在热力学极限下，相变点的热力学量的奇异性对应于配分函数的零点。

经典与量子集团展开法

- **集团展开法：** 形式上把二体相互作用系统的配分函数用集团展开法写成无穷级数的形式，以便做微扰近似。

- 经典配分函数的集团展开形式
- 状态方程的维里展开式，范德瓦尔斯方程

- 量子配分函数的集团展开形式
- 状态方程的第二维里系数