量 子 统 计

2015年春季，星期四 13:30 – 15:10

中国科学院大学怀柔园区教1-209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主楼210室
wangyt@itp.ac.cn

助教： 宋永顺，中国科学院大学学园二 243 室
songyongshun11@mails.ucas.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）张先蔚，《量子统计力学》

2）D. Chandler, “Introduction to Modern Statistical Mechanics”

3）F. Schwabl, “Statistical Mechanics”
4）R. K. Pathria & P. D. Beale, “Statistical Mechanics”
5）Brian Cowan, “Topics in Statistical Mechanics”

6）Kerson Huang, “Statistical Mechanics”
7）[俄] 阿布里科索夫，戈尔可夫，加洛辛斯基著，郝柏林译，《统计物理学中的量子场论方法》
8）J.-P. Hansen & I. R. McDonald, “Theory of Simple Liquids”
9）T. L. Hill, “Thermodynamics of Small Systems”

第 2 周：量子力学及统计物理基础知识回顾；
第 3 周：量子系综
第 4 周：刘维尔定理与涨落定理
第 5 周：配分函数与李-杨定理
第 6 周：经典与量子集团展开法
第 7 周：玻色-爱因斯坦凝聚
第 8 周：超流相变与朗道超流理论
第 9 周：费米气体与费米液体
第10周：磁性与量子霍尔效应
第11周：期中考试

第12周：相变与临界现象
第13周：涨落—耗散定理
第14周：平均场理论
第15周：晶格统计模型
第16周：KT 相变及渗流相变
第17周：重整化群理论与方法
第18周：格林函数理论
第19周：简单液体理论概述
第20周：统计物理前沿展望
第21周：期末考试

量子力学简要回顾

（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） 刁矢与刃矢
（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

平衡态统计物理简要回顾

（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

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。

➢**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 Boltzmann 分布：

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

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

➢ **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**： $\langle A \rangle = \sum_i A_i \exp(-\beta E_i) / Z$

➢ **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 $E_{\mathrm{k}} = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} m_i \mathbf{v}_i^2 \right\rangle$
- 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 $E_{\mathrm{p}} = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \mathrm{E}_{\mathrm{p}i} \right\rangle$
- 压强 $p = \frac{k_{\mathrm{B}} TN}{V} - \frac{1}{dV} \left\langle \sum_{i<j} \mathbf{f}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} \right\rangle$
- 焓 $H = E + pV$ 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 $F = E - TS = -k_{\mathrm{B}} T \ln Z$ *NVT* 下的自由能
- **Gibbs** 自由能 $G = F + pV = E - TS + pV$ *NPT* 下的自由能
- 化学势 $\mu = \left.\frac{\partial G}{\partial N}\right|_{T,p} = \left.\frac{\partial F}{\partial N}\right|_{T,V}$

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）分子之间没有相互吸引力；

（3）分子之间及分子与器壁之间发生的碰撞不造成动能损失；

（4）在容器中，未碰撞时考虑为作匀速运动，气体分子碰撞时发生速度交换，无动能损失；

（5）理想气体的内能是分子动能之和。

理想气状态方程： $PV = Nk_{\mathrm{B}}T$

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

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

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**统计算符（密度算符）**$\hat{\rho}=\sum_i |\psi_i\rangle P_i \langle\psi_i|$ 来描述。相当于经典统计中的概率密度 P_i

- **统计算符的性质：**（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。

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

- **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。

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。

- 经典理想气体不存在空间关联，玻色子呈现有效的吸引作用，费米子呈现有效的排斥作用。

- 理想玻色气体和理想费米气体的状态方程。

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