

# 热力学与统计物理

王延颢

2017 年 2 月 24 日

## 九、平均场理论

### 9.1. 自发对称破缺

如果考察磁化强度的定义

$$\langle M \rangle = \frac{1}{Z_N} \sum_{\nu} \left( \sum_{i=1}^N \mu s_i \right) \exp(-\beta E_{\nu}) \quad (9.1)$$

由于哈密顿量的对称性，任何温度下都应该为零。那么自发磁化是如何出现的呢？

一种解释是看以磁化强度  $M$  为参量的自由能曲面。相应的配分函数的分量为

$$Z_N(M) = \sum_{\nu} \delta(M - M_{\nu}) \exp(-\beta E_{\nu}) \quad (9.2)$$

其中  $\delta(M - M_{\nu})$  当  $M = M_{\nu}$  时为 1，否则为 0。相应的自由能曲面

$$F(M) = -\frac{1}{\beta} \ln Z_N(M) \quad (9.3)$$

决定了系统改变  $M$  的可逆功（见下图）。图中的  $E^*$  是系统依靠热涨落从一个势阱跳到另一个势阱所需翻越的势垒。在二维情形下， $E^* \sim N^{1/2}$ ，三维情形下， $E^* \sim N^{2/3}$ ，因此势垒随粒子数增加而增加，而能量的热涨落随粒子数增加而减小，所以当  $N \rightarrow \infty$  时，系统翻越势垒的几率趋于 0，系统将（几乎）永远处于由初始条件确定的势阱中。而当温度增加时，翻越势垒变得容易，当  $T > T_c$  时， $E^* = 0$ ，系统恢复了对称性。

另一个看待对称性破缺的角度是考察序关联函数

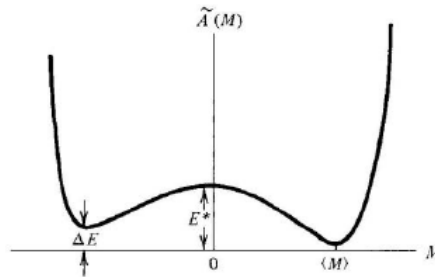


Fig. 5.4. Reversible work function for the magnetization.

$$C_{ij} = \langle s_i s_j \rangle - \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle \quad (9.4)$$

磁化率为

$$\begin{aligned}
\chi &= \frac{1}{N} \left( \frac{\partial \langle M \rangle}{\partial h} \right)_\beta = \frac{\beta}{N} \left( \langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2 \right) \\
&= \frac{\mu_0^2}{N} \beta \sum_{i,j=1}^N \left( \langle s_i s_j \rangle - \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle \right) \\
&= \mu_0^2 \beta \sum_{j=1}^N C_{1j}
\end{aligned} \tag{9.5}$$

其中所有位点都是全同的。该表达式只有当关联函数  $C_{1j}$  对于  $N \rightarrow \infty$  时依然不为 0 才会发散，因此磁化率的发散对应于自旋的长程序关联。而在  $T < T_c$  时，当  $N \rightarrow \infty$ ，磁化强度

$$\langle M \rangle = \begin{cases} Nm_0 \mu_0 & h \rightarrow 0^+ \\ -Nm_0 \mu_0 & h \rightarrow 0^- \end{cases} \tag{9.6}$$

在  $h=0$  处不连续，因此  $\chi$  发散，对应于长程序关联。其中  $m_0 \mu_0$  是平均每个位点的自发磁化强度。

有对称破缺发生的一级相变（例如固液相变）没有临界点。

## 9.2. 分子平均场理论

**分子平均场理论**的基本思想是研究某个给定的分子，并且忽略涨落，把周围的分子对给定分子的作用看作是平均场，从而把多体的统计问题简化成少体问题。这一平均场方法对于四维及以上的系统是正确的。在三维及以下远离临界点时符合得比较好。以下以伊辛模型为例。

把伊辛模型的哈密顿量

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - \mu_0 h \sum_{i=1}^N s_i \tag{9.7}$$

对  $s_i$  求偏导，得到作用在  $i$  上的瞬时磁场

$$\mu_0 h_i = - \frac{\partial H}{\partial s_i} = \mu_0 h + J \sum_{\langle j \rangle_i} s_j \tag{9.8}$$

其中求和只对  $i$  的临近位点进行。瞬时磁场的系综平均值为

$$\langle h_i \rangle = h + \frac{J}{\mu_0} \left\langle \sum_{\langle j \rangle_i} s_j \right\rangle = h + \frac{Jz}{\mu_0} \langle s_i \rangle \tag{9.9}$$

其中  $z$  是临近位点的数目。原哈密顿量近似为分子平均场的哈密顿量

$$H \approx H_{MF} = -\mu_0 \sum_i \langle h_i \rangle s_i \tag{9.10}$$

从而得到**自洽场方程**

$$\begin{aligned}\langle s_i \rangle &\approx \frac{\sum_{s_1} \dots \sum_{s_N} s_i \exp(-\beta H_{MF})}{\sum_{s_1} \dots \sum_{s_N} \exp(-\beta H_{MF})} = \frac{\sum_{s_i=\pm 1} s_i \exp(\beta \mu_0 \langle h_i \rangle s_i)}{\sum_{s_i=\pm 1} \exp(\beta \mu_0 \langle h_i \rangle s_i)} \\ &= \tanh(\beta \mu_0 \langle h_i \rangle) = \tanh(\beta \mu_0 h + \beta J z \langle s_i \rangle)\end{aligned}\quad (9.11)$$

令  $m \equiv \langle s_i \rangle$ ，当外场  $h=0$  时，只有当  $\beta z J > 1$  时  $m$  才有非零解。所以对于立方晶格，临界温度

$$T_c = 2dJ / k_B \quad (9.12)$$

其中  $d$  是系统的维数。对于  $T < T_c$ ，温度和平均磁化强度的关系为

$$\beta = \frac{1}{2zJm} \ln \left( \frac{1+m}{1-m} \right) \quad (9.13)$$

可以看出对于每个温度都有  $m = -m$  两个对称的解，这是对称性破缺的直接结果。

这一理论对于一、二、三维伊辛模型给出的临界温度分别为  $2J / k_B, 4J / k_B, 6J / k_B$ ，而实际临界温度分别为  $0, 2.3J / k_B, 4J / k_B$ ，有很大差异。

### 9.3. 热力学微扰理论

**热力学微扰理论**是另一种形式的平均场理论，主要思想是固定单个位点的哈密顿量，通过变分原理确定最优的扰动项。仍旧以伊辛模型为例，把位点之间的相互作用看作是对位点本身的扰动作用，从而把系统哈密顿量写为

$$H_{TP} = -\mu_0 (h + \Delta h) \sum_{i=1}^N s_i \quad (9.14)$$

其中  $\Delta h$  是待定的代表位点间相互作用的等效磁场，则

$$\Delta H = H - H_{TP} \quad (9.15)$$

是系统的真实哈密顿量与微扰平均场理论的哈密顿量之间的差异，而系统配分函数

$$\begin{aligned}Z_N &= \sum_{\{s_i\}} \exp(-\beta (H_{TP} + \Delta H)) \\ &= Z_{TP} \sum_{\{s_i\}} \exp(-\beta H_{TP}) \exp(-\beta \Delta H) / Z_{TP}\end{aligned}\quad (9.16)$$

其中平均场配分函数

$$Z_{TP} = \sum_{\{s_i=\pm 1\}} \prod_{j=1}^N \exp(\beta \mu_0 (h + \Delta h) s_j) = (2 \cosh(\beta \mu_0 (h + \Delta h)))^N \quad (9.17)$$

定义微扰平均场的系综平均

$$\langle \dots \rangle_{TP} = \frac{1}{Z_{TP}} \sum_{\{s_i\}} [\dots] \exp(-\beta H_{TP}) \quad (9.18)$$

则某个位点的平均自旋为

$$\langle s_i \rangle_{TP} = \tanh(\beta \mu_0 (h + \Delta h)) \quad (9.19)$$

系统配分函数写为

$$Z_N = Z_{\text{TP}} \langle \exp(-\beta \Delta H) \rangle_{\text{TP}} \quad (9.20)$$

以下证明真实的配分函数是热力学微扰近似的上界。利用  $\exp(x) \geq 1+x$ ，得到

$$\langle \exp(x) \rangle = \exp(\langle x \rangle) \langle \exp(x - \langle x \rangle) \rangle \geq \exp(\langle x \rangle) \langle 1 + x - \langle x \rangle \rangle = \exp(\langle x \rangle) \quad (9.21)$$

因有

$$Z_N \geq Z_{\text{TP}} \exp(-\beta \langle \Delta H \rangle_{\text{TP}}) \quad (9.22)$$

以上不等式被称为**吉布斯—博戈留波夫—费曼边界**。可以利用这一不等式，应用变分原理求最优扰动解（与真实的配分函数差别最小的解）：

$$\frac{\delta}{\delta \Delta h} Z_{\text{TP}} \exp(-\beta \langle \Delta H \rangle_{\text{TP}}) = 0 \quad (9.23)$$

上式做变分后得到

$$\frac{\delta Z_{\text{TP}}}{\delta \Delta h} = Z_{\text{TP}} \beta \frac{\delta \langle \Delta H \rangle_{\text{TP}}}{\delta \Delta h} \quad (9.24)$$

由于平均场模型中各自旋不相关，有

$$\left\langle \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j \right\rangle_{\text{TP}} = \frac{Nz}{2} \langle s_i \rangle_{\text{TP}}^2 \quad (9.25)$$

因此

$$\begin{aligned} \langle \Delta H \rangle_{\text{TP}} &= \left\langle -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - \mu_0 h \sum_{i=1}^N s_i + \mu_0 (h + \Delta h) \sum_{i=1}^N s_i \right\rangle_{\text{TP}} \\ &= -\frac{NzJ}{2} \langle s_i \rangle_{\text{TP}}^2 + \mu_0 \Delta h N \langle s_i \rangle_{\text{TP}} \end{aligned} \quad (9.26)$$

从而

$$\frac{\delta \langle \Delta H \rangle_{\text{TP}}}{\delta \Delta h} = -NzJ \langle s_i \rangle_{\text{TP}} \frac{\delta \langle s_i \rangle_{\text{TP}}}{\delta \Delta h} + \mu_0 N \langle s_i \rangle_{\text{TP}} + N \mu_0 \Delta h \frac{\delta \langle s_i \rangle_{\text{TP}}}{\delta \Delta h} \quad (9.27)$$

另一方面，由式(9.17)和式(9.19)，有

$$\begin{aligned} \frac{\delta Z_{\text{TP}}}{\delta \Delta h} &= 2\beta\mu_0 N \left( 2 \cosh(\beta\mu_0 (h + \Delta h)) \right)^{N-1} \sinh(\beta\mu_0 (h + \Delta h)) \\ &= \beta\mu_0 N Z_{\text{TP}} \tanh(\beta\mu_0 (h + \Delta h)) \\ &= \beta\mu_0 N Z_{\text{TP}} \langle s_i \rangle_{\text{TP}} \end{aligned} \quad (9.28)$$

把式(9.28)和式(9.27)代入式(9.24)，得到

$$\mu_0 \Delta h = zJ \langle s_i \rangle_{\text{TP}} = zJ \tanh(\beta\mu_0 (h + \Delta h)) \quad (9.29)$$

把上式与式(9.9)比较可知，此最优解与从物理图像出发的分子平均场一致，因此分子平均场的结果是在平均场假定的框架下所能获得的最好的解。

## 9.4. 朗道平均场理论

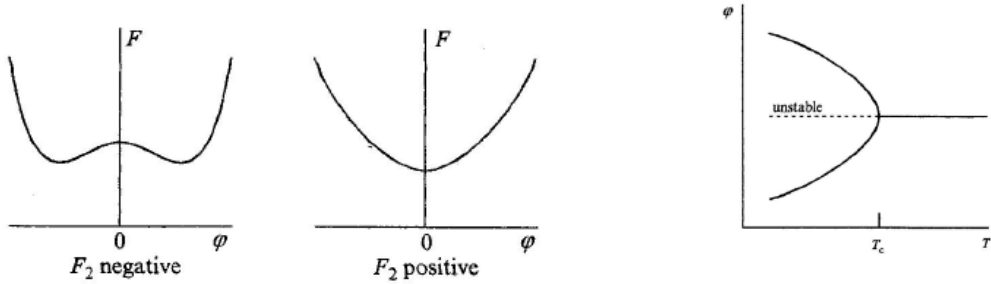
### 9.4.1. 二级相变

**朗道自由能**是指在态空间相对于给定的序参量形成的自由能曲面，以下只考察一个热力学态对应于一个序参量值  $m$ （而非空间函数  $m(\mathbf{x})$ ）的简化情形。对于二级相变，在临界点  $T_c$  附近，系统的磁化强度  $m$  数值很小，因此可以通过泰勒展开，把朗道自由能写成**金兹堡—朗道（Ginzburg—Landau）泛函**：

$$F(m; T) = C_0 \left( a(T - T_c)m^2 + \frac{b}{2}m^4 - hm \right) \quad (9.30)$$

其中  $C_0$  是与  $m$  无关的常数。上式的泛函对于单一序参量值已经退化成函数。该泛函的设置出于以下考虑：（1）忽略  $m$  在临界点附近的涨落；（2）不改变原系统哈密顿量的对称性，因此泛函中除了外场项外都是偶次幂；（3） $b > 0$  以保证更高阶项都是可忽略的小量；（4） $a > 0$ ，当  $T > T_c$  时，朗道自由能只有  $m = 0$  一个极小值，而当  $T < T_c$  时，有两个不为零的极小值。

序参量随温度的变化见下图，在临界点处产生对称破缺。



(9.31)

自由能极小值对应的序参量  $m_0$  必须满足条件

$$\begin{cases} \left( \frac{\partial F(m)}{\partial m} \right)_{m=m_0} = 0 \\ \left( \frac{\partial^2 F(m)}{\partial m^2} \right)_{m=m_0} > 0 \end{cases} \quad (9.32)$$

对上式计算可得

$$\begin{cases} 2aT_c t m_0 + 2b m_0^3 - h = 0 \\ 2aT_c t + 6b m_0^2 > 0 \end{cases} \quad (9.33)$$

其中  $t \equiv \frac{T - T_c}{T_c}$ 。当  $h = 0$  时，解得

$$m_0 = \begin{cases} 0 & t > 0 \\ \pm \sqrt{\frac{aT_c}{b}} |t|^{1/2} & t < 0 \end{cases} \quad (9.34)$$

由此得到序参量临界指数  $\beta = \frac{1}{2}$ 。

由式(9.33)的第一式和式(9.34)得到

$$\begin{aligned} \chi &= \left( \frac{\partial m}{\partial h} \right)_{T, m=m_0} = \frac{1}{2aT_c t + 6bm_0^2} \\ &= \begin{cases} \frac{1}{2aT_c} |t|^{-1} & t > 0 \\ \frac{1}{4aT_c} |t|^{-1} & t < 0 \end{cases} \end{aligned} \quad (9.35)$$

因此求得响应函数临界指数  $\gamma = 1$ 。

式(9.33)的第一式中，令  $t = 0$ ，得到临界点的物态方程

$$m_0 = (2b)^{-1/3} h^{1/3} \quad (9.36)$$

因此求得物态方程临界指数  $\delta = 3$ 。

当  $h = 0$  时，把式(9.34)代入式(9.31)，得到

$$F = \begin{cases} 0 & t > 0 \\ -\frac{C_0 a^2 T_c^2}{2b} |t|^2 & t < 0 \end{cases} \quad (9.37)$$

由此得到热容

$$C = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = \begin{cases} 0 & t > 0 \\ \frac{C_0 a^2 T}{b} & t < 0 \end{cases} \quad (9.38)$$

能使这一热容在临界点两边都满足标度律  $C \sim |t|^{-\alpha}$  的只能是  $\alpha = 0$ 。

考虑序参量在空间的变化，还可以算出两个关联临界指数  $\nu = \frac{1}{2}$ ,  $\eta = 0$ 。归纳起来，朗道的平均场理论给出的六个临界指数的值为

$$\alpha = 0, \beta = \frac{1}{2}, \gamma = 1, \delta = 3, \nu = \frac{1}{2}, \eta = 0. \quad (9.39)$$

可以证明，气液系统的范德华方程和铁磁的外斯模型都在朗道平均场理论的框架内。

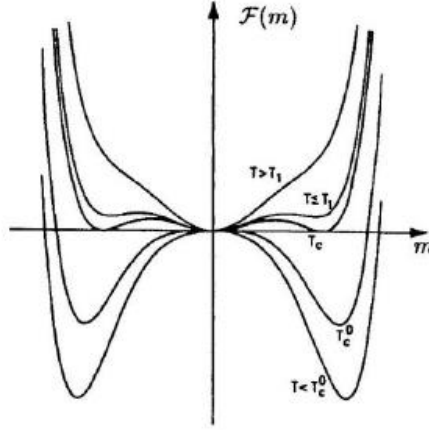
#### 9.4.2. 一级相变

当外场为零时，若  $b < 0$ ，需要在金兹堡—朗道泛函中再加一项以保持稳定。依然假设  $m$  在全空间均匀，有

$$F(m; T) = C_0 \left( a(T - T_c^0)m^2 + \frac{b}{2}m^4 + \frac{v}{2}m^6 \right) \quad (9.40)$$

其中  $T_c^0$  是过冷温度。该自由能泛函可以用来描述一级相变，图解见下图。  $T_1 = T_c^0 + \frac{b^2}{6va}$  是过热温度，  $T_c = T_c^0 + \frac{b^2}{8va}$  是一级相变点。

当  $T > T_1$  时，只有  $m = 0$  一个极小值点，系统完全无序；当  $T \leq T_1$  时，出现另外两个对



称的亚稳态点；当  $T \leq T_c$  时，这两个点比零点更稳定，零点变成亚稳态点；当  $T \leq T_c^0$  时，零点不再是亚稳态点，系统有两个对称的最小值点。

#### 9.4.3. 金兹堡判据

因为平均场理论忽略了系统的涨落，而涨落与关联成正比，趋近于临界点时占主导地位，因此平均场理论在临界点附近容易失效。下面研究平均场理论成立（即可以忽略涨落）的条件。

依然以铁磁系统为例。总磁化率

$$X \equiv \frac{\partial M}{\partial h} = \frac{1}{k_B T} \left( \langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2 \right) = \frac{1}{k_B T} \langle (\Delta M)^2 \rangle \quad (9.41)$$

其中  $M$  是总磁化强度。涨落可以忽略的条件是

$$\frac{\langle (\Delta M)^2 \rangle}{\langle M \rangle^2} = \frac{k_B T X}{\langle M \rangle^2} \ll 1 \quad (9.42)$$

由此给出金兹堡判据

$$k_B T X \ll \langle M \rangle^2 \quad (9.43)$$

考虑一个在体积为  $V \sim \xi^d$  的空间内的系统从低温趋近于临界点  $T \rightarrow T_c$ 。把临界指数关系

$$\chi \equiv \frac{X}{V} = a|t|^{-\gamma}, \quad m \equiv \frac{M}{V} = b|t|^\beta \quad (9.44)$$

（其中  $a$  和  $b$  都是正常数）代入上式，得到

$$k_B T_c a \xi^d |t|^{-\gamma} \ll \left( b \xi^d |t|^\beta \right)^2, \quad t \rightarrow 0^- \quad (9.45)$$

而关联长度

$$\xi = c |t|^{-\nu} \quad (9.46)$$

其中  $c$  是正常数，所以有

$$|t|^{-\gamma-2\beta+\nu d} \ll \frac{b^2 c^d}{a k_B T_c}, \quad t \rightarrow 0^- \quad (9.47)$$

利用标度律  $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$  以及朗道的平均场理论给出的数值  $\nu = \frac{1}{2}$  和  $\alpha = 0$ ，把上式写为

$$|t|^{(d-4)/2} \ll D \quad (9.48)$$

其中  $D \equiv \frac{b^2 c^d}{a k_B T_c}$  为正常数。因为  $|t|$  的数值可以任意小，因此上式成立的条件为  $d > 4$ ，这就是

金兹堡判据给出的朗道平均场理论成立的条件。当  $d < 4$  时，朗道平均场理论不适用，而当  $d = 4$  时不十分适用，需要计入对涨落的修正才适用。