

相互作用粒子所组成的系统

陈童

August 25, 2025

Contents

1	弱相互作用气体	2
1.1	配分函数	2
1.2	集团展开	3
1.3	第二维里系数	7
2	铁磁体的伊辛模型	8
2.1	一维伊辛模型	10
2.2	二维伊辛模型	11
2.2.1	低温展开	11
2.2.2	高温展开	16

理想气体这样的系统过于简单了，在真实系统中粒子之间的相互作用往往起到决定性的作用。本章将以弱相互作用气体和两维伊辛模型为例，讨论如何利用统计物理研究相互作用粒子所组成的系统，特别是讨论如何计算出这样的系统的配分函数，因为其它热力学量都可以利用配分函数算出来。本章介绍的办法是进行近似计算，具体来说是微扰展开，特别是利用图形表示来进行微扰展开。将合适的近似方法应用于各种相互作用粒子系统已经成为现代统计力学的主要组成部分。

1 弱相互作用气体

前面我们用统计物理的原理考察了理想气体系统，也就是哈密顿量中无需包含相互作用项的粒子体系。但是，更现实的多粒子体系都是粒子间的相互作用项不能忽略的体系，比如现实中的气体就是这样的体系，正因为有了这些相互作用项，我们才能理解气体转变成液体的相变现象。有了相互作用项以后配分函数的计算就变得困难起来，往往需要发展系统的近似办法，本节将对弱相互作用的气体发展这样的一种近似计算办法。所谓的弱相互作用气体，就是密度很低以至于可以对粒子间的相互作用进行微扰展开的气体。

1.1 配分函数

从前面章节中对理想气体的讨论可以看出，统计物理的关键步骤就是计算配分函数，有了配分函数就能计算出各种热力学量。所以，让我们从计算弱相互作用气体的配分函数开始。

首先，写出系统的哈密顿量

$$H(\mu) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (1)$$

式中 U 为粒子间的相互作用势能，通常只和粒子的位置坐标 $\mathbf{r}_i$ 有关。进一步，我们假设粒子间的相互作用都是两体作用，也就是只发生在粒子对之间(与其余粒子无关)，具体来说，即设

$$U = u_{1,2} + u_{1,3} + \dots + u_{1,N} + u_{2,3} + \dots + \dots + u_{N-1,N} = \sum_{\text{对}} u_{i,j}, \quad (2)$$

式中 $u_{i,j}$ 表示 i 粒子与 j 粒子这一对粒子间的相互作用势能，即 $u_{i,j} = V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ 。

为了计算系统的配分函数，即是要计算如下积分

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_N d^3\mathbf{p}_1 \dots d^3\mathbf{p}_N e^{-\beta H(\mu)}. \quad (3)$$

注意到相互作用只和粒子的位置坐标有关，和动量无关，从而对动量坐标的积分其实和理想气体的情形完全一样。比方说，

$$\int d^3\mathbf{p}_i e^{-\beta \mathbf{p}_i^2/2m} = (2\pi m k_B T)^{3/2}. \quad (4)$$

从而即可以将上述配分函数写成

$$\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_{\text{ideal}} \cdot \mathcal{Z}_c, \quad (5)$$

其中 $\mathcal{Z}_{\text{ideal}}$ 就是理想气体的配分函数，也即是

$$\mathcal{Z}_{\text{ideal}} = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2}. \quad (6)$$

$\mathcal{Z}_c$ 当然就是对位置坐标积分的部分，具体来说

$$\mathcal{Z}_c = \frac{1}{V^N} \int d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_N e^{-\beta U}. \quad (7)$$

通常称 $\mathcal{Z}_c$ 为位形积分(configuration integral), 显然，一切的关键都在如何计算这个位形积分。由于假设粒子间的相互作用都是两体作用，因此代入(2)式，即可以进一步将(7)式写成

$$\mathcal{Z}_c = \frac{1}{V^N} \int d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_N \prod_{\text{对}} e^{-\beta u_{i,j}}. \quad (8)$$

式中 $\prod_{\text{对}}$ 表示对所有不同的 i, j 对的乘积。

从而，系统的自由能就可以分解成理想气体和位形积分两部分的贡献之和

$$F = -k_B T \log \mathcal{Z} = -k_B T \log \mathcal{Z}_{\text{ideal}} - k_B T \log \mathcal{Z}_c. \quad (9)$$

1.2 集团展开

为了算出(8)式，最终当然还需要一个 $u_{i,j}$ 的具体公式。但是现在，我们只需要知道它随着粒子 i, j 之间距离的变大而变为零就可以了。尤其是对于密度很低的稀薄气体而言，粒子间的距离都很大，以至于 $\beta u_{i,j} \ll 1$ ，因此玻尔兹曼因子 $e^{-\beta u_{i,j}}$ 很接近于1。基于这一点，不妨将 $e^{-\beta u_{i,j}}$ 与1的偏差表示出来，即定义

$$e^{-\beta u_{i,j}} \equiv 1 + f_{i,j}, \quad (10)$$

式中 $f_{i,j}$ 称作迈耶 f 函数(Mayer f-function)，对于稀薄气体而言它是一个小量。从而所有这些玻尔兹曼因子的乘积就是

$$\begin{aligned} \prod_{\text{对}} e^{-\beta u_{i,j}} &= \prod_{\text{对}} (1 + f_{i,j}) \\ &= (1 + f_{1,2})(1 + f_{1,3}) \cdots (1 + f_{1,N})(1 + f_{2,3}) \cdots (1 + f_{N-1,N}). \end{aligned}$$

如果我们把等式右边的乘积展开，第一项就是1，第二项就是所有单个 f 函数的和，第三项是两个不同 f 函数乘积的求和项，依此类推。即

$$\prod_{\text{对}} e^{-\beta u_{i,j}} = 1 + \sum_{\text{对}} f_{i,j} + \sum_{\text{两个不同的对}} f_{i,j} f_{k,l} + \cdots \quad (11)$$

代回位形积分的表达式(8)式，即有

$$\mathcal{Z}_c = \frac{1}{V^N} \int d^3 \mathbf{r}_1 \cdots d^3 \mathbf{r}_N (1 + \sum_{\text{对}} f_{i,j} + \sum_{\text{两个不同的对}} f_{i,j} f_{k,l} + \cdots). \quad (12)$$

由于 f 是小量，所以我们期望这个展开级数的每一项随着所含 f 的个数越来越多而变得越来越不重要，甚至在实际应用中往往只需考虑这个展开级数的前一两项就可以了。

上式的第一项不包含 f ，非常简单，位形的积分给出的就是盒子的体积 V ，从而

$$\frac{1}{V^N} \int d^3 \mathbf{r}_1 \cdots d^3 \mathbf{r}_N (1) = 1. \quad (13)$$

第二项是所有单个 f 之和的积分，不妨以 $f_{1,2}$ 的积分为例，因为它只依赖于 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ ，所以

$$\frac{1}{V^N} \int d^3 \mathbf{r}_1 \cdots d^3 \mathbf{r}_N f_{1,2} = \frac{1}{V^N} V^{N-2} \int d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 f_{1,2} = \frac{1}{V^2} \int d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 f_{1,2}. \quad (14)$$

而由于 $f_{1,2}$ 的两个下标只需要与 $d^3 \mathbf{r}_1, d^3 \mathbf{r}_2$ 相对应，并不需要真的代表粒子1, 2. 因此，所有其它 f 的积分结果与上面完全一样，由于不同 f 的总数目为 $N(N-1)/2$ ，所以(12)式的第二项其实等于

$$\frac{1}{V^N} \int d^3 \mathbf{r}_1 \cdots d^3 \mathbf{r}_N \left(\sum_{\text{对}} f_{i,j} \right) = \frac{1}{2} \frac{N(N-1)}{V^2} \int d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 f_{1,2}. \quad (15)$$

在继续之前，我们来为上面这个表达式引入一个图形表示作为缩写，这个缩写也将为我们提供一个物理上的解释。这个积分对应的图形是一对点，并由一条线相连接，这两个点分别代表粒子1和粒子2，连线代表这一对粒子间的相互作用：

$$\bullet \text{---} \bullet = \frac{1}{2} \frac{N(N-1)}{V^2} \int d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 f_{1,2}. \quad (16)$$

一般来说，将图形表示转换为公式的步骤如下：

1. 点从1开始计数，对于第*i*个点，写下表达式 $(1/V) \int d^3\mathbf{r}_i$ 。第1个点乘以*N*，第2个点乘以*N* - 1，第3个乘以*N* - 2，以此类推。

2. 对于连接*i, j*点的线，写下被积函数中的因子 $f_{i,j}$ (注意 $f_{i,j} = f_{j,i}$)。不同连线对应的被积因子是相乘的。

3. 除以这个图形的**对称因子**，即：在不改变对应的*f*函数乘积的情况下对点进行编号的方式数，也即保持图形不变的点的排列数。比方说上面那个图的对称因子就是2。

作为示例，不妨进一步考察(12)式中的第三项，有两个不同*f*函数乘积的求和项。这些求和中包含了两对粒子有一个公共粒子的情况和没有公共粒子的情况。有一个公共粒子时，只涉及3个粒子，其它粒子的位形积分都是体积*V*。这样的项的个数是 $N(N-1)(N-2)/2$ ，即

$$\text{图} = \frac{1}{2} \frac{N(N-1)(N-2)}{V^3} \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 d^3\mathbf{r}_3 f_{1,2} f_{2,3}. \quad (17)$$

这个图在物理上表示一个粒子同时和两个不同的粒子相互作用。当没有公共粒子时，涉及4个粒子，这时项的个数为 $N(N-1)(N-2)(N-3)/8$ 。即

$$\left(\begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \bullet \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \bullet \end{array} \right) = \frac{1}{2^3} \frac{N(N-1)(N-2)(N-3)}{V^4} \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 d^3\mathbf{r}_3 d^3\mathbf{r}_4 f_{1,2} f_{3,4}. \quad (18)$$

这个图在物理上表示两对粒子相互作用而对与对之间没有作用的情况。对于这两个图，上面的步骤可以准确地给出相应的表达式。

现在应该不难看出，整个位形积分可以写成如下这样一系列图的和：

$$Z_c = 1 + \begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \bullet \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \\ \diagup \diagdown \\ \bullet \quad \bullet \end{array} + \left(\begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \bullet \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \bullet \end{array} \right) + \begin{array}{c} \bullet \\ \diagup \diagdown \\ \bullet \quad \bullet \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ | \quad | \\ \bullet \quad \bullet \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ | \quad | \\ \bullet \quad \bullet \end{array} \\ + \left(\begin{array}{c} \bullet \\ \diagup \diagdown \\ \bullet \quad \bullet \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \bullet \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \bullet \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \bullet \end{array} \right) + \dots \quad (19)$$

每一个可能的图都刚好在和中出现一次，每一个点至少与另外一个点相连，并且每对相连的点只能被连接一次。我们不会讨论这个展开的具体证明，但它的确是正确的。位形积分的这种表示就是所谓的图解微扰级数：第一项1表示非相互作用的“理想”气体情况，其余项表示粒子间的相互作用对这种理想情况的微扰修正。至少对低密度的稀薄气体而言，我们期望，简单的图比复杂的图更重要，虽然原则上你可以计算任意复杂的图的贡献。

即使对于稀薄气体，我们也不能只保留 Z_c 图解展开的前几项。我们马上就要看到，即使对于最简单的只有两个点相连的图，其求和也远大于1，即如下级数

$$1 + \text{---}\bullet\text{---}\bullet\text{---} + \left(\text{---}\bullet\text{---}\bullet\text{---}\right) + \left(\text{---}\bullet\text{---}\bullet\text{---}\right) + \cdots \quad (20)$$

直到很靠后的项才会收敛(当对称因子增长到很大时)。从物理上讲，这是因为相互作用粒子对的同时作用在 N 很大时其实非常常见。幸好，这个和可以被化简。由于考虑的是 N 很大的热力学极限情况，所以我们可以假设 $N = N - 1 = N - 2 = \cdots$ 。又由于包含 n 个完全相同子图的图的对称因子为 $n!$ 。所以，上面这个序列可以化简成

$$1 + \text{---}\bullet\text{---}\bullet\text{---} + \frac{1}{2!} \left(\text{---}\bullet\text{---}\bullet\text{---}\right)^2 + \frac{1}{3!} \left(\text{---}\bullet\text{---}\bullet\text{---}\right)^3 + \cdots = \exp \left(\text{---}\bullet\text{---}\bullet\text{---}\right) \quad (21)$$

换句话说，互不相连的同一子图组成的所有图合起来就是该子图的指数函数。

但是，除了两点相连的子图外，我们还需要考虑其它的，诸如(17)那样的子图的贡献。然而，在热力学极限下，更复杂的图可以发生相互抵消，最后的结果是 Z_c 可以写成一些图的和的指数函数，这些求和的图是去掉任何一点后剩下的部分仍然连通的图：

$$Z_c = \exp \left(1 + \text{---}\bullet\text{---}\bullet\text{---} + \text{---}\triangle\text{---} + \text{---}\square\text{---} + \text{---}\text{---}\text{---} + \text{---}\text{---}\text{---} + \cdots \right). \quad (22)$$

严格来说，这个公式不是特别准确，但在 $N \rightarrow \infty$ 而 N/V 固定的热力学极限下，它是准确的。同样，我们不会给出这个公式的证明。

式(22)中的每一个图都称作一个集团，因为它代表了一种粒子间同时相互作用的集团。这个公式就称之为位形积分的集团展开。集团展开是一个很好的级数，对于稀薄气体而言，顶点多的集团总是比顶点少的集团贡献小。

回想一下，系统的自由能是理想气体和位形积分两部分的贡献之和

$$F = -k_B T \log Z = -k_B T \log Z_{\text{ideal}} - k_B T \log Z_c. \quad (23)$$

代入集团展开公式(22)，即有

$$F = F_{\text{ideal}} - k_B T \left(\text{---}\bullet\text{---}\bullet\text{---} + \text{---}\triangle\text{---} + \text{---}\square\text{---} + \cdots \right) \quad (24)$$

所以，气体的压强就是

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{Nk_B T}{V} + k_B T \frac{\partial}{\partial V} \left(\text{⋮} + \text{△} + \text{□} + \cdots \right), \quad (25)$$

式中我们代入了理想气体压强公式。很明显，只要我们可以算出一些集团图，那就可以改进理想气体定律了。

1.3 第二维里系数

现在考察最简单的只有两个顶点的图

$$\text{⋮} = \frac{1}{2} \frac{N^2}{V^2} \int d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 f_{1,2}. \quad (26)$$

假设 f 函数只依赖于两个粒子之间的距离，不妨令 $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ ，并将对 $\mathbf{r}_2$ 的积分替换成对 $\mathbf{r}$ 的积分，从而即有

$$\text{⋮} = \frac{1}{2} \frac{N^2}{V^2} \int d^3 \mathbf{r}_1 \int d^3 \mathbf{r} f(r) = \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} \int d^3 \mathbf{r} f(r). \quad (27)$$

式中 $f(r) = e^{-\beta u(r)} - 1$ ，并且最后积掉了 $\mathbf{r}_1$ 的积分。

代入压强的计算公式(25), 即有

$$\begin{aligned} P &= \frac{Nk_B T}{V} + k_B T \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{2} \frac{N^2}{V} \int d^3 \mathbf{r} f(r) \right] + \cdots \\ &= \frac{Nk_B T}{V} - k_B T \left[\frac{1}{2} \frac{N^2}{V^2} \int d^3 \mathbf{r} f(r) \right] + \cdots \\ &= \frac{Nk_B T}{V} \left[1 - \frac{1}{2} \frac{N}{V} \int d^3 \mathbf{r} f(r) + \cdots \right]. \end{aligned} \quad (28)$$

通常人们将这个表达式写成如下维里展开的形式

$$P = \frac{Nk_B T}{V} \left[1 + \frac{B(T)}{(V/N)} + \frac{C(T)}{(V/N)^2} + \cdots \right], \quad (29)$$

很显然，其中第二维里系数 $B(T)$ 为

$$B(T) = -\frac{1}{2} \int d^3 \mathbf{r} f(r). \quad (30)$$

在实际应用中，粒子往往是没有永久电偶极矩的分子，它们在远距离处有弱吸引力，而在短距离处有强烈的排斥力。并且，对于没有永久电偶

极矩的分子，其长程上的微弱吸引来自于单个分子偶极矩的涨落，它在另一个分子中诱导出一个偶极矩，然后互相吸引。可以证明，这样的吸引力随 $1/r^7$ 衰减，从而相应的势能随 $1/r^6$ 衰减。所以常常可以用如下包含了一个硬球排斥部分的范德瓦尔斯势来模拟分子间的相互作用势能 $u(r)$ ，

$$u(r) = \begin{cases} +\infty & r < r_0 \\ -u_0(r_0/r)^6 & r \geq r_0 \end{cases}. \quad (31)$$

不妨就以这个势能为例，具体算一下 $B(T)$ 。由于 $f(r) = e^{-\beta u(r)} - 1$ ，很显然，当 $r < r_0$ 时， $f(r) = -1$ ，所以

$$\begin{aligned} \int d^3\mathbf{r} f(r) &= 4\pi \int_0^{+\infty} r^2 dr f(r) \\ &= 4\pi \int_0^{r_0} r^2 dr (-1) + 4\pi \int_{r_0}^{+\infty} r^2 dr [e^{\beta u_0(r_0/r)^6} - 1]. \end{aligned} \quad (32)$$

假设温度相对比较高，从而 $\beta u_0 \ll 1$ ，从而 $e^{\beta u_0(r_0/r)^6} - 1 \approx \beta u_0(r_0/r)^6$ ，进而可以近似地算出上面的积分，为

$$\int d^3\mathbf{r} f(r) = \frac{4\pi r_0^3}{3} \left(\frac{u_0}{k_B T} - 1 \right) = 2 \left(\frac{a}{k_B T} - b \right). \quad (33)$$

式中 $a = \frac{2\pi r_0^3 u_0}{3}$ ， $b = \frac{2\pi r_0^3}{3}$ 。代入压强的维里展开公式，即有

$$P = \frac{N k_B T}{V} \left[1 + \frac{(b - \frac{a}{k_B T})}{(V/N)} + \dots \right]. \quad (34)$$

忽略高阶维里系数，并假设 $Nb/V \ll 1$ (从而 $\frac{1}{(V-Nb)} = \frac{1}{V} (1 + \frac{Nb}{V})$)，进而稍作整理即可得

$$(P + \frac{N^2}{V^2} a)(V - Nb) = N k_B T. \quad (35)$$

这就是著名的非理想气体的范德瓦尔斯方程。

2 铁磁体的伊辛模型

相互作用气体属于系统状态空间(相空间)为连续空间的情形。但是，正如第二章中讲述过的，统计物理也可以推广应用于状态空间为离散空间的情形。本节就是讨论这样的一种统计物理模型。

我们的动机是想研究铁磁体的铁磁性。整个铁磁材料是由规则排布的原子构成的，这种规则排布称之为晶体，每个原子固定在晶体的一个网格(称这为晶格)上。每个原子都可以看作是一个磁偶极子，这些磁偶极子的取向会受外磁场的影响，但是，对于铁磁材料来说，更重要的是，每一个磁偶极子都会受到它旁边的磁偶极子的影响。如果每个磁偶极子都趋向于与其相邻的磁偶极子平行地排布，那么整个材料就会有一个很强的磁化强度，从而呈现出铁磁性。但是随着温度的升高，磁偶极子的取向会随机涨落，那就会破坏铁磁性。所以，一块铁磁材料宏观上是否表现出铁磁性，主要取决原子间相互作用与温度引起的随机涨落之间的竞争。

为了进一步简化问题，我们假设材料有一个偏好的磁化轴，并且每个原子磁偶极子只能平行于或者反平行于该轴，如图所示(1). 记 $s_i = \pm 1$ 为

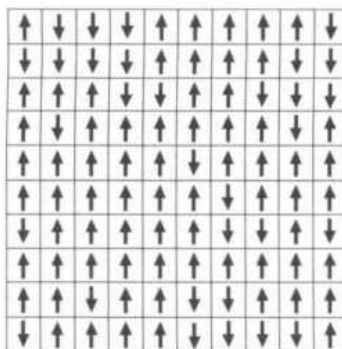


Figure 1: 10×10 方形网格上二维伊辛模型的一种可能状态

第 i 个偶极子的状态， $s_i = 1$ 代表偶极子朝上， $s_i = -1$ 代表偶极子朝下。设一对相邻偶极子的相互作用能为 $\pm J$ ，即两者平行(都朝上或者都朝下)则相互作用能为 $-J$ ，反平行则相互作用能为 J 。最后，假设只考虑最近邻的偶极子之间的相互作用。从而整个系统的哈密顿量可以写成

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j. \quad (36)$$

式中 $\langle ij \rangle$ 表示一对邻近的偶极子 i, j 。为了研究这个系统的热力学性质，

我们需要计算如下配分函数(相空间积分换成对所有离散的微观状态求和)

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{s_i\}} e^{-\beta H}. \quad (37)$$

这样的统计物理模型就称作伊辛模型。

2.1 一维伊辛模型

到目前为止，我们还没有指定原子偶极子是如何在空间排列的，也没有指定每一个偶极子有多少近邻。为了模拟一块真实的铁磁材料，它们应该被排列在一个三维晶格上。但是，还是让我们先看一种更简单的排列吧：偶极子沿着一维直线规则地排列，如图(2)所示，这就是所谓的一维伊辛模型，此时系统的配分函数可以严格计算出来。

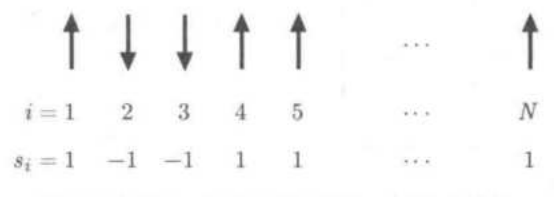


Figure 2: 拥有 N 个偶极子的一维伊辛模型

对于一维伊辛模型，系统的哈密顿量是

$$H = -J(s_1 s_2 + s_2 s_3 + s_3 s_4 + \dots + s_{N-1} s_N). \quad (38)$$

系统的配分函数就可以写成

$$\mathcal{Z} = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \dots \sum_{s_N} e^{\beta J s_1 s_2} e^{\beta J s_2 s_3} \dots e^{\beta J s_{N-1} s_N}. \quad (39)$$

式中每一个求和都是取 ± 1 两个值。我们注意到最后一个关于 s_N 的和其实是

$$\sum_{s_N} e^{\beta J s_{N-1} s_N} = e^{\beta J} + e^{-\beta J} = 2 \cosh \beta J, \quad (40)$$

这个结果与 s_{N-1} 是 $+1$ 还是 -1 无关。类似的，当这个最内层的求和求完以后，可以接着求和 s_{N-1} 、 s_{N-2} 直到 s_2 ，每次的贡献都是 $2 \cosh \beta J$ ，所以总共

有 $N - 1$ 个 $2 \cosh \beta J$ 相乘。最后对 s_1 的求和只给出一个因子 2。所以，最终配分函数为

$$\mathcal{Z} = 2^N (\cosh \beta J)^{N-1} \rightarrow (2 \cosh \beta J)^N, \quad (41)$$

最后的结果是取了 N 很大的热力学极限。

有了配分函数，就可以计算能量期望值，为

$$\langle H \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log \mathcal{Z} = -NJ \tanh \beta J. \quad (42)$$

注意到，当 $T \rightarrow 0$ 时，这个能量期望值趋于 $-NJ$ ，这时所有的偶极子都平行排布。而当 $T \rightarrow \infty$ 时，能量期望值趋于 0，因为偶极子在高温时会随机取向。请注意，当温度降低时，系统的确变得更有序，然而，有序性是逐渐变高的， $\langle H \rangle$ 作为温度 T 的函数是完全光滑的，没有突然的转变。

2.2 二维伊辛模型

下面我们再来考虑二维伊辛模型，具体来说考察原子偶极子排布在如图所示(1)的二维四方网格上的伊辛模型。实际上，这时候系统的配分函数也可以严格计算出来，不过，这个计算比较困难，因此我们这里不打算介绍。相反，我们打算在低温和高温两种极限情况下近似计算配分函数，因为这时候相应的计算办法有更大的普适性。当然，我们要计算的配分函数是

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{s_i\}} \exp \left(\beta J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j \right). \quad (43)$$

2.2.1 低温展开

让我们先从温度很低的极限开始。这时候人们常常把系统微观状态按照其能量值 E 进行分类，同一能量值的微观状态归为一类，它们中的每一个对配分函数的贡献都是 $e^{-\beta E}$ ，假设这样的微观状态数目为 $\Omega(E)$ ，那么整个这一类的贡献就是 $\Omega(E)e^{-\beta E}$ 。很明显，在温度很低时， β 很大，从而能量越高的类对配分函数的贡献越小，因此，我们完全可以按照能量从低到高的顺

序，逐级地计算出配分函数。不妨记最低能量为 E_0 ，次低能量为 E_1 ，依此类推，则很显然配分函数为

$$\mathcal{Z} = \sum_{n=0}^{+\infty} \Omega(E_n) e^{-\beta E_n}. \quad (44)$$

最低能态显然是所有偶极子都平行排列的状态，如图(3)所示。由于每个偶极子既可以和水平方向的邻近偶极子配对，又可以和垂直方向的邻近偶极子配对，所以这样的对有 $2N$ 个，每一对的能量为 $-J$ ，所以最低能态的能量为 $E_0 = -2NJ$ 。很显然，这样的最低能态共有两个，分别对应所有偶极子都向上和都向下，所以 $\Omega(E_0) = 2$ 。

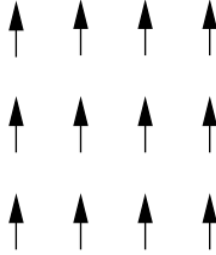


Figure 3: 最低能态 $E_0 = -2NJ$, $\Omega(E_0) = 2$

相对于最低能态来说，次低能态就是有一个偶极子的取向发生了翻转的状态，如图(4)所示。由于每一个偶极子都有4个邻近的偶极子，而这个偶极子取向翻转以后会使得每一个邻近对的能量增加 $2J$ ，所以次低能态的能量为 $E_1 = E_0 + 8J$ 。很明显，单个不同的偶极子翻转对应的都是同样的次低能，所以 $\Omega(E_1) = 2 \times N$ ，其中前面的那个2倍来自于同时将所有偶极子都反过来(向上变向下，向下变向上)。

不妨引入一种图形表示方法来表示不同的能量状态。在这种表示方法中，对于每一对取向相反的邻近偶极子，我们画一条红色的连线。同时，我们将相对于最低能态反生了取向翻转的偶极子表示成红色的顶点，未发生翻转的则表示为蓝色的顶点。很显然，相对于最低能态的能量，每一个不同能态的能量完全由红色连线的数目决定，每一条红色连线对应于能量

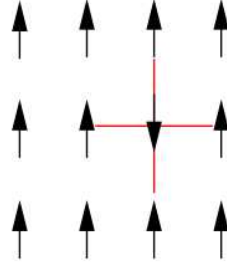


Figure 4: 次低能态 $E_1 = E_0 + 8J$

加 $2J$ 。比方说次低能态的图形表示如下

$$E_1 = E_0 + 8J$$

$$\Omega(E_1) = 2 \times N$$

(45)

E_2 能态有6条红色连线，形如下图

$$E_2 = E_0 + 12J$$

$$\Omega(E_2) = 2 \times 2N$$

(46)

$\Omega(E_2) = 2 \times 2N$ 中的第2个2来自于这个图形既可以像这样放置，也可以转90度竖起来放置。

E_3 能态有8条红色连线，它有多种可能的图形。最简单的一种图形如下

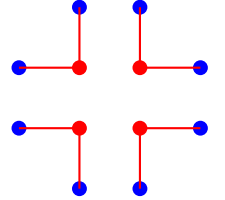
$$E_3 = E_0 + 16J$$

$$\text{数目} = 2 \times \frac{1}{2}N(N-5)$$

(47)

在图形的态数目中 N 来自于第一个图的放置方式， $N-5$ 来自于第二个图中翻转偶极子的放置方式(即不能放置在第一个图的5个顶点上)， $\frac{1}{2}$ 来自于两个图的置换对称性。

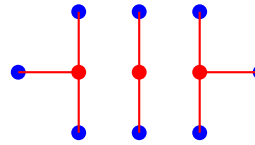
E_3 能态还有3种不同的可能图形。分别是



$$E_3 = E_0 + 16J$$

$$\text{数目} = 2 \times N \quad (48)$$

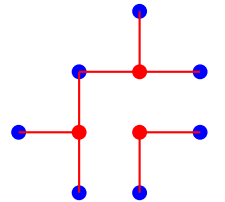
以及



$$E_3 = E_0 + 16J$$

$$\text{数目} = 2 \times 2N \quad (49)$$

在图形的态数目中， N 前面多出来的2倍来自于图形可以转过90度竖直放置。以及最后还有



$$E_3 = E_0 + 16J$$

$$\text{数目} = 2 \times 4N \quad (50)$$

在图形的态数目中， N 前面多出来的4倍来自于图形每转过一个90度都是一种不同的放置方式。综上即有

$$\Omega(E_3) = 2 \times \left(\frac{1}{2}N(N-5) + N + 2N + 4N \right) = 2 \times \frac{1}{2}(N^2 + 9N). \quad (51)$$

综合上面所有结果，即有配分函数的低温展开

$$\mathcal{Z} = 2e^{2N\beta J} \left(1 + Ne^{-8\beta J} + 2Ne^{-12\beta J} + \frac{1}{2}(N^2 + 9N)e^{-16\beta J} + \dots \right). \quad (52)$$

特别的，如果我们计算 $\log \mathcal{Z}$ ，并利用 $\beta J \gg 1$ 的低温假设，就会发现上式中的 N^2 项自动消去了，最后得到

$$\log \mathcal{Z} = \log 2 + 2N\beta J + Ne^{-8\beta J} + 2Ne^{-12\beta J} + \frac{9}{2}Ne^{-16\beta J} + \dots \quad (53)$$

幸好 N^2 项自动消掉了，这才使得自由能的广延性质得以保持。如果往回追溯的话，人们就会发现 N^2 项来自于(47)式中非连通图的贡献。这告诉我

们，在热力学极限下，配分函数可以写成连通图之和的指数函数。前面我们在稀薄气体的集团展开中也看到了这个规律。

佩尔斯液滴(Peierls droplets)

低温展开对于为什么二维以上的伊辛模型有相变提供了一种富于启发式的论证。为了解释这个论证，假设背景偶极子都是向上的，在这个背景上翻转一些偶极子的取向，随着翻转的偶极子越来越多，假设它们在二维平面上连成了一个连通区域，称作一个“液滴”。很显然，激发这样的“液滴”所需要消耗的能量完全由“液滴”的边界线决定，因为只有这个边界线两边的偶极子才是反平行的。因此，每单位边界线对应 $2J$ 的能量消耗(相对于最低能)，假设“液滴”的周长为 L ，那么产生一个这样的“液滴”需要消耗的能量就是

$$E \sim 2JL. \quad (54)$$

那么，同等能量的“液滴”数目有多少呢？为了估算，不妨设想“液滴”的边界是由二维平面上的随机行走生成的，每一步行走有4个可选择的方向，所以，长度为 L 的可能路径数目为

$$\text{路径数} \sim 4^L = e^{L \log 4}. \quad (55)$$

不过，作为“液滴”的边界，它受到的限制比随机行走要更严格。首先，我们不能原路后退，所以实际上每一步可供选择的方向只有3个。其次，作为区域边界，走完 L 步以后必须回到起点。最后，边界线不能自相交。考虑到所有这些以后，我们可以估计不同的边界线数目(也就是不同的“液滴”数目)为

$$\Omega(E) \sim e^{\alpha L}, \quad (56)$$

式中 $\log 2 < \alpha < \log 3$ 。 $\Omega(E)$ 就是能量为 E (相对最低能)的“液滴”的微观态数目，其对数就是熵。

为了计算配分函数，我们需要对所有这样的“液滴”求和

$$\mathcal{Z} \sim \sum_L e^{\alpha L} e^{-\beta 2JL}. \quad (57)$$

注意，“液滴”的能量和熵都正比于 L ，这会导致这两者之间的竞争。在低温时， β 很大，此时能量的作用超过熵的作用，配分函数是收敛的。这时候只能形成很小的“液滴”，因为大“液滴”需要耗费的能量太高了，也因为主体偶极子都是平行的，所以这时候整个系统表现出很强的磁化强度，这就是所谓的铁磁相。然而，随着温度的增加， β 开始减小，熵的作用越来越重要，特别的，当熵的贡献和能量的贡献相等时，达到临界温度

$$k_B T_c \sim 2J/\alpha. \quad (58)$$

此后，由于熵的作用超过了能量，配分函数将变得发散。这时候所有尺寸的“液滴”都可能形成，因为耗费的能量代价低于熵的作用，低温时的铁磁相就被摧毁了。由于高温时这样计算出来的配分函数发散，这说明当 $T > T_c$ 时，低温展开的计算办法失效了。

类似的办法也能告诉我们为什么一维伊辛模型没有相变。因为一维“液滴”的边界永远只有两个点，无论“液滴”大小是多少，对应的能量耗费永远是 $E = 4J$ 。另一方面，由于“液滴”可以出现在一维直线的任何地方，所以 $\Omega(E) \sim N$ 。从而创造一个“液滴”需要的自由能大约为

$$F \sim 4J - k_B T \log N. \quad (59)$$

当 N 很大时，这个自由能总是负的(无论温度是多少)。这就意味着一维伊辛模型总会趋向于产生任何长度的“液滴”，从而铁磁相总是会被摧毁。

2.2.2 高温展开

前面说过，当温度高于临界温度 T_c 时，低温展开就失效了。那么这时候该如何计算二维伊辛模型的配分函数呢？回答是通过高温展开。由于是高温，所以这时候 $\beta J \ll 1$ 是小量。

首先，写下系统的配分函数

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{s_i\}} \exp\left(\beta J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j\right) = \sum_{\{s_i\}} \prod_{\langle ij \rangle} e^{\beta J s_i s_j}. \quad (60)$$

由于 $s_i s_j$ 只能取 ± 1 ，从而 $(s_i s_j)^2 = 1$ ，从而根据指数函数的泰勒展开不难证明

$$e^{\beta J s_i s_j} = \cosh \beta J + s_i s_j \sinh \beta J = \cosh \beta J (1 + s_i s_j \tanh \beta J). \quad (61)$$

代入上面的配分函数，即有

$$\begin{aligned}\mathcal{Z} &= \sum_{\{s_i\}} \prod_{\langle ij \rangle} \cosh \beta J (1 + s_i s_j \tanh \beta J) \\ &= (\cosh \beta J)^{2N} \sum_{\{s_i\}} \prod_{\langle ij \rangle} (1 + s_i s_j \tanh \beta J).\end{aligned}\quad (62)$$

由于高温下 $\beta J \ll 1$ ，所以 $\tanh \beta J \ll 1$ ，所以我们可以把上式展开成 $\tanh \beta J$ 的幂级数。整个过程类似于稀薄气体的集团展开。因此类似的，我们也可以用图形的方式来表示这种展开。首先，展开的第0阶，相应于不包含 $\tanh \beta J$ 的展开项，根据(62)式，这时候有

$$\mathcal{Z}_0 = (\cosh \beta J)^{2N} \sum_{\{s_i\}} 1 = 2^N (\cosh \beta J)^{2N}.\quad (63)$$

下面考虑微扰修正。当我们展开(62)式时，很显然，每出现一次 $\tanh \beta J$ 都必定伴随着某个近邻对 $\langle ij \rangle$ ，我们将这表示为如下图形

$$\begin{array}{c} \circ_i \text{---} \circ_j \end{array} = s_i s_j \tanh \beta J.\quad (64)$$

但是，请注意(62)式中还有一个 $\sum_{\{s_i\}}$ ，因此，如果上面的图单独出现，那么由于

$$\sum_{s_i, s_j} s_i s_j = +1 - 1 - 1 + 1 = 0,\quad (65)$$

所以最后的贡献必定是零。

如何得到非零的贡献呢？办法是让每一个 s_i 出现偶数次，因为 $s_i^2 = 1$ ，这样一来对它的求和就不会抵消为0了！在图形表示上，这就意味着，图中的每一个顶点都必须连上偶数条线。所以，领头阶的修正项必定如下

$$\begin{array}{c} 1 \quad \circ \text{---} \circ \quad 2 \\ | \quad \quad | \\ 4 \quad \circ \text{---} \circ \quad 3 \end{array} = (\tanh \beta J)^4 \sum_{\{s_i\}} s_1 s_2 s_2 s_3 s_3 s_4 s_4 s_1 = 2^4 (\tanh \beta J)^4.\quad (66)$$

根据图形左上角的顶点在格点出现的位置不同，这样的图共有 N 个，再考虑到除了这四个顶点之外，对其余偶极子 s_i 求和的贡献为 2^{N-4} ，所以整个这幅图对配分函数的贡献为

$$\mathcal{Z}_0 N (\tanh \beta J)^4.\quad (67)$$

下一阶修正来自于周长为6的图，这必定是长方形，可以水平放置或者垂直放置

$$\begin{array}{c} \circ \text{---} \circ \text{---} \circ \\ | \quad | \quad | \\ \circ \text{---} \circ \text{---} \circ \end{array} = \mathcal{Z}_0 2N (\tanh \beta J)^6 . \quad (68)$$

和上面不同，这里表示出来的就是这幅图对配分函数的最终贡献，其中 $2N$ 中多出来的2倍来自于同一幅图也可以垂直放置。

下面考察周长为8的图，这有多种可能性。首先就是如下不连通的可能性

$$\begin{array}{c} \circ \text{---} \circ \\ | \quad | \\ \circ \text{---} \circ \end{array} \quad \begin{array}{c} \circ \text{---} \circ \\ | \quad | \\ \circ \text{---} \circ \end{array} = \mathcal{Z}_0 \frac{1}{2} N(N-5) (\tanh \beta J)^8 . \quad (69)$$

最终结果中的 $\frac{1}{2}N(N-5)$ 因子是这样来的，首先，第一幅子图有 N 个可选的位置，其次，第二幅子图的右上角不能放在第一幅子图除左下角位置外的任何一个位置，并且也不能放在第一幅子图右上角再往右一格或者再往上一格的位置，否则两幅子图就会有一条共用的连线，而这条线连接的两个点都只连出奇数条线(3条，请画一画思考一下)，导致最终结果为零。所以，第二幅子图只有 $N-5$ 种放置方式。最后还要除以2，是因为两幅子图可以进行一个置换。

周长为8的其余可能性分别如下：正方形图，

$$\begin{array}{c} \circ \text{---} \circ \text{---} \circ \\ | \quad | \quad | \\ \circ \text{---} \circ \text{---} \circ \end{array} = \mathcal{Z}_0 N (\tanh \beta J)^8 . \quad (70)$$

还有长方形图，它有水平和垂直两种不同放置方式，因此要多出一个2倍，

$$\begin{array}{c} \circ \text{---} \circ \text{---} \circ \text{---} \circ \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \circ \text{---} \circ \text{---} \circ \text{---} \circ \end{array} = \mathcal{Z}_0 2N (\tanh \beta J)^8 . \quad (71)$$

还有如下图形，

$$\begin{array}{c} \circ \text{---} \circ \\ | \quad | \\ \circ \text{---} \circ \text{---} \circ \\ | \quad | \\ \circ \text{---} \circ \end{array} = \mathcal{Z}_0 4N (\tanh \beta J)^8 . \quad (72)$$

这幅图的贡献中多出来的4倍是因为，将它每旋转90度都对应一种不同的放置方式。所以，周长为8的图对配分函数的总贡献为

$$\mathcal{Z}_0 (\tanh \beta J)^8 \left(\frac{1}{2} N(N-5) + N + 2N + 4N \right) = \mathcal{Z}_0 \frac{1}{2} (N^2 + 9N) (\tanh \beta J)^8 . \quad (73)$$

综合上面所有计算，可写出配分函数的高温展开为

$$\begin{aligned}\mathcal{Z} = & 2^N (\cosh \beta J)^{2N} [1 + N(\tanh \beta J)^4 + 2N(\tanh \beta J)^6 \\ & + \frac{1}{2}(N^2 + 9N)(\tanh \beta J)^8 + \cdots].\end{aligned}\quad (74)$$

与前面低温展开的结果(52)比较，我们发现一个巨大的巧合，即这两个展开级数基本是一样的(成正比)，只需要进行如下替换

$$e^{-2\beta J} \leftrightarrow \tanh \beta J. \quad (75)$$

这其实是二维伊辛模型的一种特殊性质，称作Kramers-Wannier 对偶，这个结果是可以严格证明的。不过，由于这个结果的普遍性不够，所以这里就不介绍这个证明了。

前面提到过，两维伊辛模型的配分函数其实可以严格算出来(虽然计算很困难)，这是昂萨格(Lars Onsager)在20世纪40年代得到的著名结果。通过这一计算，昂萨格严格证明了两维伊辛模型的确会发生相变，有一个临界温度。然而，没有人得出过三维伊辛模型的严格解，这是一个困难得多的挑战。对于三维伊辛模型，通常的处理办法就是进行近似计算。