

统计力学笔记：系综理论 *

李宇豪[†]

2024 年 3 月 5 日

目录

1 系综理论基础	2
1.1 各态历经与系综平均	2
1.2 常见系综及其热力学公式	3
1.3 涨落理论	7
1.4 勒让德变换与拉普拉斯变换	9
1.5 细致平衡与变分方法	11
2 相变的平均场理论	13
2.1 Ising 模型	13
2.2 顺磁—铁磁相变	15
2.3 临界指数	17
2.4 Infinite-range 模型	19
3 实际气体的状态方程	22
4 随机热力学	26

* 基于黄海平老师 2023 年秋季“热力学与统计物理”的课程内容（后半部分）整理

[†] liyh536@mail2.sysu.edu.cn

1 系综理论基础

1.1 各态历经与系综平均

在经典力学中，系统的演化遵从哈密顿正则方程

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

在平衡态统计物理中，系统一般不随时间变化，因此在这里我们只考虑不显含时间的哈密顿量，此时哈密顿量是一个守恒量：

$$\mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = E \quad (2)$$

其中 E 称为系统的总能量。式 (2) 在 $6N$ 维的相空间中确定了一个 $6N - 1$ 维的超平面（称为该系统的“能量曲面”）。如果系统的能量严格守恒，系统的相轨道将始终处于能量曲面上，并且不会相交¹。如果系统的能量不是严格守恒，而是处于 E 到 $E + \Delta E$ 之间，则相轨道也将处于下式确定的能壳之内

$$E \leq \mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \leq E + \Delta E \quad (3)$$

对于一个大量粒子组成的、达到平衡的宏观系统，我们测量其某个物理量时，往往会持续一段时间 τ 。这里的 τ 是一个宏观短而微观长的时间间隔，即在此期间，待测的宏观物理量没有出现任何可观测的变化，但是系统的微观状态已经在相空间中发生了明显的改变。麦克斯韦和玻尔兹曼认为：该宏观物理量的测量值是其对应的微观量（假设为 $B(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ ）在这一段时间内的平均值，即

$$\bar{B}(t_0) = \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} dt B(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t)) \quad (4)$$

为了数学上的方便，一般取 $\tau \rightarrow \infty$ ，但即便如此，上式也没有太大的实际操作的可能，因为我们一般无法得到一个微观系统的相轨道的表达式。为了进一步得到系统的宏观统计性质，玻尔兹曼引入了各态历经假设（ergodic hypothesis）：

在足够长的时间内，代表系统的点在系统的能量曲面上各个区域停留的时间相同。

如果各态历经假设是成立的，那么我们就可以定义系统代表点在能量曲面上各点出现的概率密度 $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ ， $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)d\mathbf{q}d\mathbf{p}$ 表示在 t 时刻系统出现在相空间中点 (\mathbf{q}, \mathbf{p}) 附近的相体积元 $d\mathbf{q}d\mathbf{p}$ 内的概率。因此宏观物理量可以表示为对应的微观量在相空间中的加权平均：

$$\bar{B}(t_0) = \int d\mathbf{q}d\mathbf{p} \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) B(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \quad (5)$$

上式被称为系综平均值。所谓“系综”，正是引入遍历假设后一种新的考察系统的视角。我们在考虑“系统在相空间中出现的概率”时，这里的概率实际上是（依据大数定律）从大量系统样本

¹这是因为正则方程是一个常微分方程，并且这个方程（在大部分情况下）有足够良好的性质（连续，且满足 Lipschitz 条件）。根据常微分方程的解的唯一性定理，可以断言其在相空间中的每一个点都有且仅有一个解，因此相轨道不会相交。事实上，在某些情况下可以构造出不满足 Lipschitz 条件的奇异的哈密顿量，其相空间的轨迹会出现交叉，比如：Norton's dome and its equation。

中进行取样得到的。这就意味着，我们考察的对象从一个系统转变为大量具有相同宏观性质的系统的集合，或者说是系统在不同时刻代表点的集合²，这种集合就称为“系综”。上式被作为现代统计物理的出发点，而统计物理的主要任务就是确定各种系综的概率分布 $\rho(q, p, t)$ 的具体形式。

1.2 常见系综及其热力学公式

1.2.1 刘维尔定理*

刘维尔定理说的是：对于不受外界作用干扰的保守系，系综的概率密度在运动中保持不变，即

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 \quad (6)$$

等价的说法是：系综在相空间中的代表点的运动表现得像不可压缩流体。

Proof. 考虑相空间中一个系统代表点 (q, p) 附近的相体积元 $d\Gamma = \prod_i d^3q_i d^3p_i$ 在点 (q, p) 移动到 (q', p') 时的变化。首先写出 q' 、 p' 与 q 、 p 之间的联系

$$q'_i = q_i + \dot{q}_i \delta t + O(\delta t^2) \quad (7)$$

$$p'_i = p_i + \dot{p}_i \delta t + O(\delta t^2) \quad (8)$$

因此可以写出

$$dq'_i = dq_i + d(\dot{q}_i \delta t) + O(\delta t^2) = dq_i + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_j} dq_j \delta t + O(\delta t^2) \quad (9)$$

$$dp'_i = dp_i + d(\dot{p}_i \delta t) + O(\delta t^2) = dp_i + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_j} dp_j \delta t + O(\delta t^2) \quad (10)$$

其中已利用 (q 同理)

$$d(\dot{p}_i \delta t) = \delta t d(\dot{p}_i) + \dot{p}_i d(\delta t) = \delta t \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_j} dp_j + 0 = \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_j} dp_j \delta t \quad (11)$$

移动后的相体积元

$$\begin{aligned} d\Gamma' &= \prod_i d^3q'_i d^3p'_i \\ &= \prod_i d^3q_i d^3p_i + \sum_i \left[\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_j} dq_j dp_i + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_j} dp_j dq_i \right] \delta t + O(\delta t^2) \\ &= d\Gamma + \sum_i \left[\frac{\partial}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right] dq_i dp_i \delta t + O(\delta t^2) \\ &= d\Gamma \end{aligned} \quad (12)$$

考虑到对于一个确定的宏观状态，某一个微观状态出现的概率也是确定的。³因此

$$\rho d\Gamma = \text{Const} \quad (13)$$

²只要遍历假设成立，经过足够长的时间后，系统在不同时刻的代表点就会包含所有的可能性

³出现的概率是确定的，但不一定是相等的：一个确定的宏观状态对应许多不同的微观状态，这些微观状态以一定的概率出现，虽然不能根据宏观状态指明出现的是哪一个微观状态，但是各个微观状态出现的概率是已经确定了的。

点 (q, p) 移动到 (q', p') 时, 相体积元 $d\Gamma = d\Gamma'$, 因此也要求 $\rho = \rho'$, 即

$$\rho(q', p', t + \delta t) = \rho(q, p, t) \quad \text{或} \quad \frac{d\rho}{dt} = 0 \quad (14)$$

□

1.2.2 微正则系综

考虑处于平衡态下的孤立系, 刘维尔定理说明了系综的概率密度 ρ 在运动中保持不变, 同时, 考虑到在平衡态下任何物理量都不随时间变化, 因而有

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (15)$$

我们称满足上式的系综为定态系综, 定态系综可以用于描述处于平衡态下的系统。

结合刘维尔定理可知, 相空间中任意一条相轨道上 ρ 都是一个常数。但是, 由于各态历经假说并不成立, 不能保证系统可以沿着一条相轨道跑遍能量曲面的每一个点, 因此不足以完全确定 ρ 。为此, 玻尔兹曼提出了等概率原理:

对于处在平衡状态的孤立系统, 系统各个可能的微观状态出现的概率是相等的。

这是统计力学的基本假设。有了这条假设, 系综概率密度就可以确定为

$$\rho = \frac{1}{\Omega(N, E, V)} \quad (16)$$

其中, $\Omega(N, E, V)$ 是该孤立系对应的微观状态数, 由于孤立系的总能量 E 、体积 V 、总粒子数 N 是确定的, 我们将微观状态数写为关于 E 、 V 、 N 的函数。以式 (16) 为概率密度的系综就称为微正则系综。微正则系综中包含着统计力学的基本假设**等概率原理**, 全部平衡态统计理论都是基于这唯一的基本假设, 其他常用的系综都可以根据微正则系综推导出来。

为了方便, 我们定义系统的熵为

$$S = k_B \log \Omega(N, E, V) \quad (17)$$

这其实就是所谓的玻尔兹曼关系。

应用: 单原子分子理想气体 考虑单原子分子理想气体, 当 $H < E$ 时, 微观状态数

$$\Sigma(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int d\mathbf{q}d\mathbf{p} = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \Omega_{3N}(R) \quad (18)$$

其中

$$\Omega_{3N}(R) = \int_{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_{3N}^2 < R^2} dx_1 dx_2 \dots dx_{3N} = C_{3N} R^{3N} \quad (19)$$

其中

$$C_{3N} = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2 + 1)} \quad (20)$$

注意到

$$\Sigma(E) = C_{3N} \left[\frac{V}{h^3} (2mE)^{3/2} \right]^N \quad (21)$$

以及在 $N \rightarrow \infty$ 时有

$$\ln C_n = \frac{n}{2} \ln \pi - \frac{n}{2} \ln \frac{n}{2} + \frac{n}{2} \quad (22)$$

可得

$$\begin{aligned} S(E) &= k_B \ln \Sigma(E) \\ &= k_B \left[\ln C_{3N} + N \ln \frac{V}{h^3} + \frac{3}{2} N \ln(2mE) \right] \\ &= N k_B \ln \left[V \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right] \frac{3}{2} N k_B (N \rightarrow \infty) \end{aligned} \quad (23)$$

利用热力学关系

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \left(\frac{2}{3} \frac{E}{N k_B} \right)^{-1} \quad (24)$$

可得

$$T = \frac{2}{3} \frac{E}{N k_B} \Rightarrow E = \frac{3}{2} N k_B T \quad (25)$$

与经典的能均分定理符合。

状态方程

$$\rho = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S = \frac{2}{3} \frac{E}{V} = \frac{N k_B T}{V} \quad (26)$$

其中

$$E = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{h^2}{m} \right) \frac{N}{V^{2/3}} \exp \left[\frac{2}{3} \frac{S}{N k_B} - 1 \right] \quad (27)$$

总结 微正则系综的特性函数是熵 S ，给定系统的 (E, N, V) ，首先求解系统的微观态数目 Ω 从而求得熵，然后利用如下热力学关系求解其它热力学性质

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} = \frac{1}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} = \frac{p}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} = -\frac{\mu}{T} \quad (28)$$

1.2.3 正则系综

微正则系综描述的是处于平衡态的孤立系统，正则系综描述的则是与大热源接触达到平衡的系统，这类系统的体积和粒子数仍保持固定，系统可以与大热源发生能量交换，大热源提供了确定的温度，因此正则系综相当于 (T, V, N) 一定。

将我们研究的系统记为“1”，大热源记为“2”，复合系统“1+2”是一个处于平衡态的孤立系统。同时假设系统“1”与大热源之间的相互作用能 E_{12} 很小，可以忽略，因此复合系统的总能量可以写成两部分能量之和

$$E = E_1 + E_2 = \text{Const} \quad (29)$$

将复合系统的微观态数记为 $\Omega(E)$ ，考虑当系统“1”取某个特定的微观态 s 时，大热源“2”仍可以取多种可能的微观态，记为 $\Omega_2(E_2) = \Omega_2(E - E_1)$ 。复合系统“1+2”是一个孤立系统，在平衡状态下，它的每一个可能的微观状态出现的概率是相等的，因此系统“1”处于 s 态的概率只正比于 $\Omega_2(E - E_1)$ ，即

$$P_s \propto \Omega_2(E - E_1) \quad (30)$$

为了进一步确定 P_s 对 E_1 的依赖关系，我们首先需要明确一点： $\Omega_2(E - E_1)$ 不能直接做级数展开，而是应当先取对数再展开。

Explain. 可以证明, $\Omega_2(E - E_1) \sim (E - E_1)^M$, 并且 $M \sim O(N)$, 如果直接展开:

$$\begin{aligned} (E - E_1)^M &= E^M \left(1 - \frac{E_1}{E}\right)^M \\ &= E^M \left[1 - M \frac{E_1}{E} + \frac{M(M-1)}{2!} \left(\frac{E_1}{E}\right)^2 + \dots\right] \end{aligned} \quad (31)$$

虽然 $\frac{E_1}{E} \ll 1$, 但是 $M \frac{E_1}{E} \sim O(1)$, 因此不能直接展开。如果先取对数再展开

$$\begin{aligned} (E - E_1)^M &= \exp[\ln(E - E_1)] \\ &= \exp\left[M \ln E \left(1 - \frac{E_1}{E}\right)\right] \\ &= \exp\left\{M \left[\ln E - \frac{E_1}{E} - \frac{1}{2} \left(\frac{E_1}{E}\right)^2 + \dots\right]\right\} \end{aligned} \quad (32)$$

就不会出现 Eq.(31) 中的问题, 可以放心略去高次项。 □

将 Eq.(30) 先取对数后展开为

$$\begin{aligned} P_s &\propto \Omega_2(E - E_1) = \exp \ln \Omega_2(E - E_1) \\ &\approx \exp\left(\ln \Omega_2(E) - \frac{\partial \ln \Omega_2(E)}{\partial E} E_1\right) \\ &= \Omega_2(E) e^{-\beta E_1} \end{aligned} \quad (33)$$

其中已令

$$\boxed{\beta \equiv \frac{\partial \ln \Omega_2(E)}{\partial E}} \quad (34)$$

将 Eq.(33) 归一化, 可得

$$P_s = \frac{e^{-\beta E_s}}{Z} = \frac{e^{-\beta E_s}}{\sum_s e^{-\beta E_s}} \quad (35)$$

其中, $Z \equiv \sum_s e^{-\beta E_s}$ 称为正则系综的配分函数。

热力学公式

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \log Z \\ U &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z \\ Y &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \log Z \\ S &= k_B \left(\log Z - \beta \frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \right) \end{aligned} \quad (36)$$

1.2.4 巨正则系综

巨正则系综描述的是与大热源大粒子源接触达到平衡的系统。这类系统的体积保持固定, 系统可以与大热源大粒子源交换能量和粒子, 同时大热源大粒子源提供了确定的温度和化学势, 因此巨正则系综相当于 (T, V, μ) 一定。

我们仿照正则系综进行处理，复合系统是一个处于平衡态的孤立系，因此有

$$E = E_1 + E_2 = \text{Const} \quad (37)$$

$$N = N_1 + N_2 = \text{Const} \quad (38)$$

系统“1”处于微观态 s 的概率

$$P_s \propto \Omega_2(N - N_1, E - E_1) \quad (39)$$

同样先取对数再进行展开，有

$$\begin{aligned} P_s &\propto \Omega_2(N - N_1, E - E_1) \\ &\propto \exp\left(\ln \Omega_2(N, E) - \frac{\partial \ln \Omega_2(N, E)}{\partial N} N_1 - \frac{\partial \ln \Omega_2(N, E)}{\partial E} E_1\right) \\ &\propto \Omega_2(E) e^{-\alpha N_1 - \beta E_1} \end{aligned} \quad (40)$$

其中， β 仍由 Eq.(34) 定义，并且已令

$$\boxed{\alpha \equiv \frac{\partial \ln \Omega_2(N, E)}{\partial N}} \quad (41)$$

将 Eq.(40) 归一化后可得

$$P_s = \frac{e^{-\alpha N_1 - \beta E_1}}{\Xi} = \frac{e^{-\alpha N_1 - \beta E_1}}{\sum_{N=0}^{\infty} \sum_s e^{-\alpha N_1 - \beta E_1}} \quad (42)$$

其中， $\Xi \equiv \sum_{N=0}^{\infty} \sum_s e^{-\alpha N_1 - \beta E_1}$ 称为巨正则系综的配分函数

热力学公式

$$\begin{aligned} J &= -k_B T \log \Xi \\ N &= -\frac{\partial}{\partial \alpha} \log \Xi \\ U &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \log \Xi \\ Y &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \log \Xi \\ S &= k_B \left(\log Xi - \alpha \frac{\partial \log \Xi}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \right) \end{aligned} \quad (43)$$

1.3 涨落理论

微正则系综的能量与粒子数完全确定，因而不存在涨落。正则系综可以与外界进行能量交换，能量存在涨落，巨正则系综可以与外界进行能量和粒子数交换，能量和粒子数都存在涨落。我们用方差来衡量涨落的大小。

正则系综的能量涨落

$$\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \quad (44)$$

其中

$$\begin{aligned} \langle E^2 \rangle &= \sum_s E_s^2 P_s = \frac{1}{Z} \sum_s E_s^2 e^{-\beta E_s} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \\ &= \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z \frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = \left(\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \right)^2 + \frac{\partial^2 \log Z}{\partial \beta^2} \\ &= \langle E \rangle^2 - \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \end{aligned} \quad (45)$$

因此

$$\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = T^2 k_B \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = T^2 k_B C_V \quad (46)$$

由于等容热容 C_V 是广延量, 有 $C_V \propto N$, 因此正则系综能量的相对涨落

$$\frac{\sqrt{\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle}}{\langle E \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (47)$$

巨正则系综的能量涨落 (显然,) 巨正则系综的能量涨落与正则系综具有相同的形式。

巨正则系综的粒子数涨落

$$\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \quad (48)$$

仿照之前的计算, 有

$$\langle N^2 \rangle = \langle N \rangle^2 - \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \alpha} = \langle N \rangle^2 + k_B T \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \quad (49)$$

注意到

$$d\mu = v dp - s dT \implies \left(\frac{\partial \mu}{\partial v} \right)_T = v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \quad (50)$$

将 $v = V / \langle N \rangle$ 代入上式, 有

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \left(\frac{V}{\langle N \rangle} \right)} \right)_{T,V} = \frac{V}{\langle N \rangle} \left(\frac{\partial p}{\partial \left(\frac{V}{\langle N \rangle} \right)} \right)_{T,V} \implies -\frac{\langle N \rangle^2}{V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T,V} = V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,V} \quad (51)$$

即

$$\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = -\frac{\langle N \rangle^2}{V^2} \frac{\partial V}{\partial p} \quad (52)$$

因此

$$\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = k_B T \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = -\frac{k_B T \langle N \rangle^2}{V^2} \frac{\partial V}{\partial p} = -\frac{k_B T \langle N \rangle^2}{V} \kappa_T \quad (53)$$

其中, 等温压缩系数 κ_T 也是广延量, $\kappa_T \propto N$, 因此粒子数的相对涨落

$$\frac{\sqrt{\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle}}{\langle N \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (54)$$

显然, 在热力学极限 $N \rightarrow \infty$ 下, 正则系综和巨正则系综中的涨落将趋于零, 此时微正则系综、正则系综和巨正则系综将给出一个宏观系统等价的统计描述。

另一方面，注意到

$$\begin{aligned}\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle &= T^2 k_B C_V \\ \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle &= -\frac{k_B T \langle N \rangle^2}{V} \kappa_T\end{aligned}\quad (55)$$

两个等式的左边是系统处于平衡态时的自发涨落，而右边的等容热容 C_V 和等温压缩系数 κ_T 是系统对于某个控制变量的响应，这实际上也可以看作是一种涨落—耗散关系。

1.4 勒让德变换与拉普拉斯变换

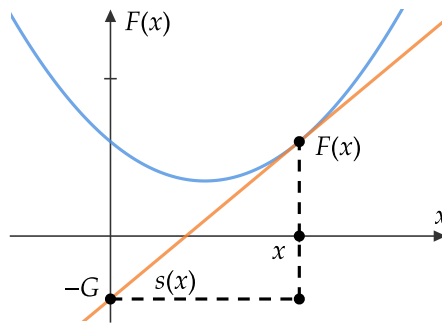


图 1: 勒让德变换的图示

勒让德变换 (Legendre Transformation) 在数学上是从一组独立变量到另一组独立变量的变换，它有一个非常直观的推导方式。如上图所示，定义曲线 $F(x)$ 的斜率为 $s(x) = dF/dx$ ，显然有 $sx = G + F$ ，即

$$G(s) = sx - F(x) \quad (56)$$

这是从变量 $\{F, x\}$ 到 $\{G, s\}$ 的变换。

在热力学中已经学过， F 和 S 同为热力学函数，二者互为勒让德变换。考虑

$$F = E - TS \quad (57)$$

方便起见，将 F 与 S 无量纲化，定义 $\mathcal{F} = \beta F$ ， $\mathcal{S} = S/k_B$ ，上式可以写为

$$\mathcal{F}(\beta) + \mathcal{S}(E) = \beta E \quad (58)$$

分别对 β 和 E 求导，可得

$$\beta = \frac{d\mathcal{S}}{dE} \quad E = \frac{d\mathcal{F}}{d\beta} \quad (59)$$

这表明：对于微正则系综而言， E 为控制变量， T 为响应函数；对于正则系综而言， T 为控制变量， E 为响应函数。

我们继续考虑微正则系综与正则系综的关系。对于微正则系综，有

$$\Omega(E) = \int \delta(E - H(\mathbf{r}, \mathbf{p})) \, d\mathbf{r}d\mathbf{p} \quad (60)$$

对于正则系综有

$$Z(\beta) = \int e^{-\beta H(r,p)} dr dp \quad (61)$$

将 $\int \delta(E - H(r,p)) dE = 1$ 插入上式, 有

$$\begin{aligned} Z(\beta) &= \int \left[\int \delta(E - H(r,p)) dr dp \right] e^{-\beta H(r,p)} dE \\ &= \int \Omega(E) e^{-\beta E} dE \end{aligned} \quad (62)$$

正是拉普拉斯变换的形式, 这说明正则系综是微正则系综的拉普拉斯变换。反之, 通过拉普拉斯逆变换可以从正则系综变换到微正则系综

$$\Omega(E) = \int Z(\beta) e^{\beta E} d\beta \quad (63)$$

正则系综和微正则系综之间的拉普拉斯变换关系可以推出 F 和 S 之间的勒让德变换关系。由 $\mathcal{F} = \beta F = -\log Z$ 得 $Z = e^{-\mathcal{F}}$, 因此有

$$\Omega(E) = \int Z(\beta) e^{\beta E} d\beta = \int e^{\beta E - \mathcal{F}} d\beta = \int \exp \left[N \left(\beta \frac{E}{N} - \frac{\mathcal{F}}{N} \right) \right] d\beta \quad (64)$$

在热力学极限 $N \rightarrow \infty$ 下, 这类积分可以通过 Laplace 近似 (也称为鞍点近似) 求解, 即

$$\int dm e^{N\mathcal{F}(m)} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} e^{N\mathcal{F}_{\max}(m^*)} \quad (65)$$

因此

$$\Omega(E) \simeq \exp \left[\beta^* E - \mathcal{F}(\beta^*) \right] \quad (66)$$

其中

$$\beta^* = \mathbf{extr} \left\{ \beta \frac{E}{N} - \frac{\mathcal{F}(\beta)}{N} \right\} \quad (67)$$

令 $d(\beta E - \mathcal{F})/d\beta|_{\beta=\beta^*} = 0$, 可以解出 β^* 满足

$$E = \frac{d\mathcal{F}}{d\beta} \quad (68)$$

根据玻尔兹曼关系, $\Omega(E) = e^{S(E)}$, 与 Eq.(66) 联立可得

$$S(E) = \beta^* E - \mathcal{F}(\beta^*) \quad (69)$$

这正是我们之前从勒让德变换中得到的。

1.5 细致平衡与变分方法

考虑一个马尔可夫过程，其可以由概率密度 $P_t(z)$ 和转移概率 $T(z \rightarrow z')$ 完全确定。概率密度 $P_t(z)$ 满足

$$P_{t+1}(z) = \int P_t(z') T(z' \rightarrow z) dz' \quad (70)$$

可以由此推导出马尔可夫过程中概率密度随时间演化所满足的方程，称为主方程

$$\frac{\partial}{\partial t} P_t(z') = \int dz [W(z \rightarrow z') P_t(z) - W(z' \rightarrow z) P_t(z')] \quad (71)$$

其中 $W(z \rightarrow z')$ 是单位时间内的转移概率。主方程 Eq.(71) (或者说 Eq.(70)) 的稳态解为

$$P^{\text{eq}}(z') T(z' \rightarrow z) = P^{\text{eq}}(z) T(z \rightarrow z') \quad (72)$$

这被称为**细致平衡条件**。

以正则系综为例，当系统达到平衡态时，具有如下分布

$$P_s^{\text{eq}} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s} \quad (73)$$

可以计算自由能

$$F^{\text{eq}} = -k_B T \log Z \quad (74)$$

现在我们考虑系统不一定处于平衡态，具有分布 P_s ，那么仍然可以计算自由能

$$\hat{F} = \langle E \rangle_{P_s} - TS[P_s] = \sum_s P_s E_s + k_B T \sum_s P_s \log P_s \quad (75)$$

考虑二者之差

$$\begin{aligned} \Delta F = \hat{F} - F^{\text{eq}} &= \sum_s (P_s E_s + k_B T P_s \log P_s) + k_B T \log Z \\ &= \sum_s (P_s E_s + k_B T P_s \log P_s + k_B T P_s \log Z) \end{aligned} \quad (76)$$

其中利用了 $\sum_s P_s = 1$ 。对 Eq.(73) 两边取对数，可得

$$\log Z = -\beta E_s - \log P_s^{\text{eq}} \quad (77)$$

因此

$$\begin{aligned} \Delta F &= \sum_s [P_s E_s + k_B T P_s \log P_s + k_B T P_s (-\beta E_s - \log P_s^{\text{eq}})] \\ &= k_B T \sum_s P_s \log \frac{P_s}{P_s^{\text{eq}}} \\ &= D_{\text{KL}}(P_s || P_s^{\text{eq}}) \end{aligned} \quad (78)$$

其中 $D_{\text{KL}}(P_s || P_s^{\text{eq}})$ 是分布 P_s 与 P_s^{eq} 之间的 Kullback-Leibler 散度。可以证明，KL 散度具有非负性 (见本小节末)。因此有

$$\Delta F = \hat{F} - F^{\text{eq}} = D_{\text{KL}}(P_s || P_s^{\text{eq}}) \geq 0 \quad (79)$$

即

$$\hat{F} \geq F^{\text{eq}} \quad (80)$$

这说明了 \hat{F} 是 F^{eq} 的上界，换句话说，系统处于平衡态时自由能最小。另一方面，考虑热力学第一定律 $\Delta E = \Delta Q + \Delta W$ 和热力学第二定律 $T\Delta S \geq \Delta Q$ ，可得

$$-W = \Delta Q - \Delta E \leq T\Delta S - \Delta E = \Delta F \quad (81)$$

这表明，当一个系统与热源接触，从非平衡态弛豫到平衡态的过程中，提取功的上限是 ΔF 。 ΔF 实际上表明了系统的非平衡态 P_s 与平衡态 P_s^{eq} 之间的距离。

Eq.(80) 给我们提供了一种通过变分方法求解 F^{eq} 的思路。当系统处于平衡态时的自由能 F^{eq} 比较复杂、不易求解时，可以通过参数化非平衡态 $P(J)$ ，计算变分自由能 $\hat{F}[P(J)]$ ，求解出变分自由能的下界即平衡态时的自由能

$$F^{\text{eq}} = \min_J \hat{F}[P(J)] \quad (82)$$

$P(J)$ 的求解有很多种方式，2019 年理论物理所的张潘研究员与合作者首次通过变分自回归网络 (VAN) 求解

$$P_J(\mathbf{s}) = \prod_{i=1}^N P_J(s_i | s_1, \dots, s_{i-1}) \quad (83)$$

将生成模型方法引入平衡态统计物理的研究领域 [1]，2023 年将其应用于求解随机化学反应网络 [2]，2024 年又将其应用于求解非平衡态统计力学和动力学相变 [3]。

Proof (KL 散度的非负性). 根据 Jensen 不等式，

$$\sum_{i=1}^n \lambda_i f(x_i) \leq f\left(\sum_{i=1}^n \lambda_i x_i\right), \quad \sum_{i=1}^n \lambda_i = 1 \quad (84)$$

以及 $\sum_i P(i) = 1$ 、 $\sum_i Q(i) = 1$ ，有

$$\sum_i P(i) \ln\left(\frac{Q(i)}{P(i)}\right) \leq \ln\left(\sum_i P(i) \cdot \frac{Q(i)}{P(i)}\right) = \ln\left(\sum_i Q(i)\right) = \ln(1) = 0 \quad (85)$$

因此

$$\mathbb{D}_{\text{KL}}(P\|Q) = -\sum_i P(i) \ln\left(\frac{Q(i)}{P(i)}\right) \geq 0 \quad (86)$$

当且仅当 $P = Q$ 时取等号。 \square

2 相变的平均场理论

2.1 Ising 模型

2.1.1 历史回顾

- 1895 年, Pierre Curie 在实验中发现, 当铁磁系统的温度超过一个临界温度 (后来被称为居里温度) 时, 原本具有的磁性就会丧失。[4]
- 1920 年, Wilhelm Lenz 提出了解释顺磁—铁磁相变的格点模型—Ising 模型 [5]

$$E = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - B \sum_i S_i \quad (87)$$

- 1924 年, Lenz 的学生 Ernst Ising 在他的博士论文中严格求解了一维 Ising 模型 [6] (又于 1925 年单独将该结果发表了一篇短文), 得到

$$m = \frac{\sinh(\beta B)}{\sqrt{\sinh^2(\beta B) + e^{-4\beta J}}} \quad (88)$$

这个结果表明, 只要外磁场 $B = 0$, 那么就有 $m = 0$, 一维 Ising 模型在任何非零温度下都不会发生顺磁—铁磁相变。Ising 和 Lenz 断言, 该结论同样适用于二维和三维的情况。

- 1936 年, Rudolf Peierls 证明了 Ising 模型在二维或更高维度上存在有序相和无序相之间的相变。[7]
- 1944 年, Lars Onsager 以一种“非人类的数学方法”求解了二维 Ising 模型, 发现在临界温度 T_c 处存在一个相变点 [8]

$$\sinh \frac{2J}{k_B T_c} = 1 \quad (89)$$

二维 Ising 模型存在相变, 这是统计物理发展的一个里程碑。

- 1949 年, Kaufmann 发表了使用 Clifford 代数的新解法 [9], 简化了二维 Ising 模型的求解过程。同年 (也可能是在 1948 年) Onsager 在两次不同的学术会议上宣布了和 Kaufmann 一起得到的自发磁化公式 (但是未给出证明)

$$m = \begin{cases} \pm \left(1 - \frac{1}{\sinh^4(2\beta J)}\right)^{\frac{1}{8}} & T < T_c \\ 0 & T > T_c \end{cases} \quad (90)$$

- 1952 年杨振宁严格证明了自发磁化公式 Eq.(90)[10], 同年, 杨振宁和李政道又基于 Ising 模型提出了李—杨相变理论 [11]。
- 随着对临界现象更深入的研究, Michael Fisher 等人发展了标度律 [12]; 1966 年 Leo Kadanoff 提出“块自旋”方法 [13], 为重整化群迈出开创性的一步, 1970 年 Kadanoff 提出了普适性的概念 [14]; 1971 年 Kenneth Wilson 解决了一系列数学问题, 正式提出了重整化群 [15, 16]。

2.1.2 Ising 模型的平均场方法

平均场方法的核心是用均值和涨落来刻画相互作用的两个格点，从而将其解耦。定义 $m = \langle S_i \rangle$ ，那么

$$\begin{aligned} S_i S_j &= (S_i - m + m)(S_j - m + m) \\ &= (S_i - m)(S_j - m) + m(S_i - m) + m(S_j - m) + m^2 \end{aligned} \quad (91)$$

注意到 $S_i - m$ 表示 S_i 偏离其均值 m 的程度，是一个小量，那么 $(S_i - m)(S_j - m)$ 是一个二阶小量，将其忽略，有

$$S_i S_j \simeq m(S_i - m) + m(S_j - m) + m^2 = m(S_i + S_j) - m^2 \quad (92)$$

因此 Ising 模型的哈密顿量可以近似为

$$E_{\text{MF}} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} [m(S_i + S_j) - m^2] - B \sum_i S_i \quad (93)$$

注意到求和 $\sum_{\langle i,j \rangle}$ 共有 $Nz/2$ 项，其中 z 为配位数，并且有

$$\sum_{\langle i,j \rangle} (S_i + S_j) = z \sum_i S_i$$

Eq. (93) 可以改写为

$$E_{\text{MF}} = \frac{1}{2} J N z m^2 - (J z m + B) \sum_i S_i \quad (94)$$

定义等效磁场 $B_{\text{eff}} = J z m + B$ ，正则配分函数为

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{S\}} e^{-\beta E(S)} \\ &= \exp\left(-\frac{1}{2} \beta J N z m^2\right) \sum_{\{S\}} \exp\left(\beta B_{\text{eff}} \sum_i S_i\right) \\ &= \exp\left(-\frac{1}{2} \beta J N z m^2\right) \sum_{\{S\}} \prod_i \exp(\beta B_{\text{eff}} S_i) \\ &= \exp\left(-\frac{1}{2} \beta J N z m^2\right) \prod_i \sum_{\{S\}} \exp(\beta B_{\text{eff}} S_i) \\ &= \exp\left(-\frac{1}{2} \beta J N z m^2\right) \prod_i (2 \cosh \beta B_{\text{eff}}) \end{aligned}$$

注意到此时连乘 \prod_i 后面的式子已经不含下标 i ，并且连乘共有 N 项，因此有

$$Z = \exp\left(-\frac{1}{2} \beta J N z m^2\right) (2 \cosh \beta B_{\text{eff}})^N \quad (95)$$

因此

$$\log Z = -\frac{1}{2} \beta J N z m^2 + N \log(2 \cosh \beta B_{\text{eff}}) \quad (96)$$

可以计算自由能

$$F = -\frac{1}{\beta} \log Z = \frac{1}{2} J N z m^2 - \frac{N}{\beta} \log(2 \cosh \beta B_{\text{eff}})$$

即

$$F = \frac{1}{2}JNzm^2 - \frac{N}{\beta} \log [2 \cosh \beta (Jzm + B)] \quad (97)$$

和磁矩

$$\mathcal{M} = Nm = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \log Z = \frac{1}{\beta} \frac{N}{2 \cosh \beta B_{\text{eff}}} \cdot 2 \sinh \beta B_{\text{eff}} \cdot \beta = N \tanh \beta B_{\text{eff}}$$

即

$$m = \tanh [\beta (Jzm + B)] \quad (98)$$

2.2 顺磁—铁磁相变

本小节中各图片的对应代码可见 <https://github.com/lyh-space/Ising-model>

2.2.1 无外场时的连续相变

当 $B = 0$ 时, Eq. (98) 改写为

$$m = \tanh(\beta Jzm) \quad (99)$$

这是一个超越方程, 可以用图解法。令 $T_c \equiv Jz$, 做出 $y = m$ 与 $y = \tanh(mT_c/T)$ 的图像如下

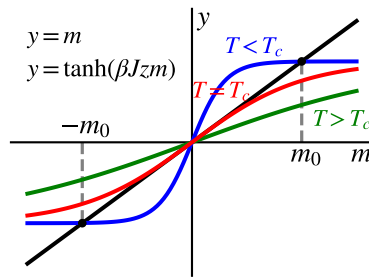


图 2: Eq. (99) 的图解法。

可以看出, 当 $T > T_c$ 时, Eq. (99) 有唯一解 $m = 0$; 当 $T < T_c$ 时, Eq. (99) 有解 $m = 0, \pm m_0$ 。但实际上, 如果我们考察自由能

$$F(m) = \frac{1}{2}JNzm^2 - \frac{N}{\beta} \log [2 \cosh(\beta Jzm)] \quad (100)$$

绘制 $F - m$ 图像如下

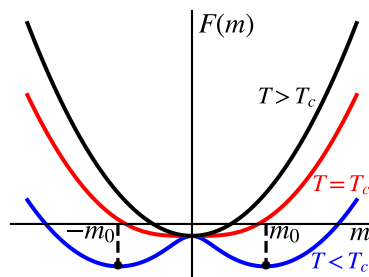


图 3: 无外场时不同温度的自由能景观。

可以看到, $T > T_c$ 时, $m = 0$ 是一个稳定解; $T < T_c$ 时, $F''(m)|_{m=0} < 0$, $m = 0$ 是一个不稳定的解, 而 $m = \pm m_0$ 是稳定解。

也就是说: 温度较高时, 系统处于 $m = 0$ 的状态, 当温度降低到 $T < T_c$ 后, 一旦受到扰动, 系统将从 $m = 0$ 的状态演化到 $m = \pm m_0$ 中的一个稳定态, 在此过程中发生顺磁—铁磁相变 ($m = 0 \rightarrow m \neq 0$), 伴随着系统 Z_2 对称性 (或者说是全局自旋翻转对称性) 的破缺。

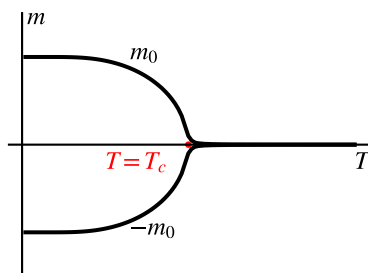


图 4: 无外场时自发磁化的相图。

通过数值求解 Eq. (99) 可以绘制出相图 4。当 $T < T_c$ 时, 如果迭代方程 Eq. (99) 设置的初始值为正, 那么系统会演化到 $m = m_0 > 0$ 的分支上; 如果初始值为负, 那么系统会演化到 $m = -m_0 < 0$ 的分支上。我们称系统的演化在 $T = T_c$ 处产生了分岔 (bifurcation)。

2.2.2 有外场时不存在相变

如果外场 $B \neq 0$, 数值求解 Eq. (98) 得到的相图如下

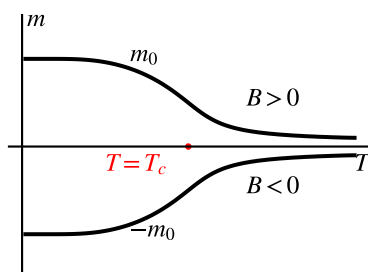
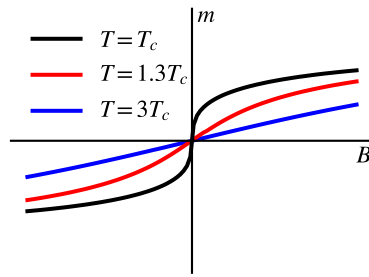


图 5: 有外场时的相图。

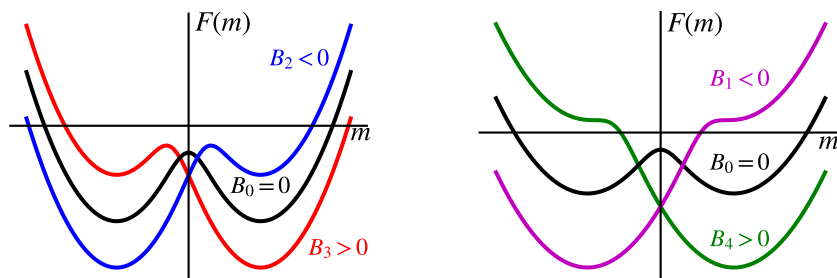
即使在 $T > T_c$ 时, 系统也不会表现出顺磁性 $m = 0$ 。这是因为在系统还没发生自发对称性破缺时, 外场就已经打破了系统的 Z_2 对称性。

2.2.3 磁滞回线

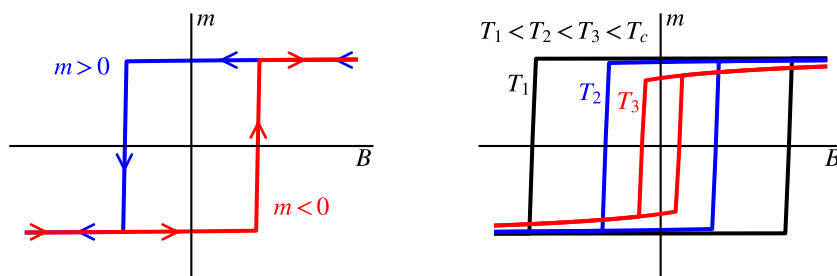
接下来我们考虑如果固定温度 T , 调节外场 B , 会发生什么。首先考虑 $T > T_c$, 可以预料到, 没什么值得期待的东西。因为此时系统处于顺磁相, 外场是什么方向, 就会让系统产生什么方向的磁化, 如图 6 所示。

图 6: $T > T_c$ 时序参量随外场的变化。

当 $T < T_c$ 时, 外场会导致自由能景观的改变, 如图 7 所示。

图 7: $T < T_c$ 时, 不同外场导致自由能景观的改变, $B_1 < B_2 < B_0 = 0 < B_3 < B_4$ 。

假如我们将系统的初态置为 $B = B_2$, 原本自由能的两个全局最小值变为一个全局最小值和一个局部最小值, 系统应当处于全局最小值的位置, 即 $m = -m_0$ 的稳态解。然后我们减小磁场直至 $B = B_0 = 0$, 然后反向增加磁场直到 $B = B_3$, 此时系统一直处于自由能的左侧极小值点, 并没有越过势垒。也就是说, 即使 $B > 0$, 仍有 $m < 0$ 。直到 B 增加到足够大的值 B_4 , 才会使得自由能的壁垒消失, 系统只剩下 $m = m_0$ 这一个稳态解, 此时系统会从 $m = -m_0$ 跃变到 $m = m_0$ 的状态。这个过程就是图 8 左图中红线描述的过程, 伴随着一个一级相变。反向过程亦是如此, 由此形成了磁滞回线。不同温度下的磁滞回线也有所差别, 如图 8 右图所示。

图 8: $T < T_c$ 时, 序参量随外场的变化, 即磁滞回线

2.3 临界指数

现在我们知道, 二维 Ising 模型在 $T = T_c$ 处发生连续相变。连续相变在相变点附近的行为称为临界现象, 可以用一组临界指数描述不同物理量在临界点附近的行为。

2.3.1 序参量临界指数 β

当 $B = 0$, $T \rightarrow T_c$ 时, 我们可以将 Eq. (99) 展开

$$m \simeq \beta J_z m - \frac{1}{3} (\beta J_z m)^3 \quad (101)$$

因此

$$m^2 = \frac{T_c/T - 1}{(T_c/T)^3/3} = \frac{T_c - T}{T_c^3/3T^2}$$

可得

$$m \sim \pm (T_c - T)^{\frac{1}{2}} \quad (102)$$

即序参量临界指数 $\beta = \frac{1}{2}$

2.3.2 磁化率临界指数 γ

考虑临界温度附近的等温磁化率

$$\chi = N \left(\frac{\partial m}{\partial B} \right)_{T_c, B=0} \quad (103)$$

将 Eq. (99) 展开至一阶

$$m = \tanh \beta (J_z m + B) \simeq \beta (J_z m + B) \quad (104)$$

可得

$$m = \frac{\beta B}{1 - \beta J_z} = \frac{B}{k_B(T - T_c)} \quad (105)$$

因此

$$\chi = \frac{N}{k_B(T - T_c)} \sim \frac{1}{T - T_c} = (T - T_c)^{-\gamma} \quad (106)$$

磁化率临界指数 $\gamma = 1$

2.3.3 序参量对磁场的临界指数 δ

考虑 $T = T_c$ 时序参量对于外场的依赖关系, 此时

$$m = \tanh \left(\frac{B}{J_z} + m \right) \simeq \frac{B}{J_z} + m - \frac{1}{3} \left(\frac{B}{J_z} + m \right)^3 \simeq \frac{B}{J_z} + m - \frac{1}{3} m^3$$

因此

$$\frac{1}{3} m^3 = \frac{B}{J_z} \quad (107)$$

即

$$m \sim B^{\frac{1}{3}} \quad (108)$$

序参量对磁场的临界指数 $\delta = \frac{1}{3}$

Remark. 本节使用平均场近似计算得到的临界指数, 与朗道唯象理论的结果相同, 但是与严格解得到的临界指数 $\beta = 1/8$ 有出入, 这一方面说明了朗道唯象理论的本质是平均场理论, 另一方面也说明了平均场近似的局限性。

2.4 Infinite-range 模型

Ising 模型只考虑了最近邻的相互作用，接下来我们在 Ising 模型的基础上考虑所有自旋的相互作用，其哈密顿量写为

$$E = -\frac{J}{2N} \sum_{i \neq j}^N S_i S_j - h \sum_i S_i \quad (109)$$

这里用 h 表示外场，因子 $1/2$ 是为了使两个格点的相互作用只计数一次，因子 $1/N$ 是为了保证哈密顿量是一个广延量。正则配分函数写为

$$Z = \sum_S \exp \left[\frac{\beta J}{2N} \sum_{i \neq j}^N S_i S_j + \beta h \sum_i S_i \right] \quad (110)$$

注意到 $S_i = \pm 1$ ，有

$$\sum_{i \neq j}^N S_i S_j = \left(\sum_i S_i \right)^2 - \sum_i S_i^2 = \left(\sum_i S_i \right)^2 - N \quad (111)$$

式 (110) 改写为

$$Z = \sum_S \exp \left[\frac{\beta J}{2N} \left(\sum_i S_i \right)^2 - \frac{\beta J}{2} + \beta h \sum_i S_i \right] \quad (112)$$

这里有两种引入序参量的方式。一种是利用高斯积分

$$\exp \left(\frac{1}{2} a x^2 \right) = \sqrt{\frac{aN}{2\pi}} \int dm \exp \left(-\frac{1}{2} N a m^2 + \sqrt{N} a m x \right) \quad (113)$$

即

$$\exp \left[\frac{1}{2} \beta J \left(\frac{\sum_i S_i}{\sqrt{N}} \right)^2 \right] = \sqrt{\frac{\beta J N}{2\pi}} \int dm \exp \left(-\frac{1}{2} N \beta J m^2 + \beta J m \sum_i S_i \right) \quad (114)$$

代入式 (112) 有

$$\begin{aligned} Z &= \sqrt{\frac{\beta J N}{2\pi}} \exp \left(-\frac{\beta J}{2} \right) \sum_S \int dm \exp \left(-\frac{1}{2} N \beta J m^2 + \beta J m \sum_i S_i + \beta h \sum_i S_i \right) \\ &\propto \sum_S \int dm \exp \left[-\frac{1}{2} N \beta J m^2 + \beta (Jm + h) \sum_i S_i \right] \end{aligned} \quad (115)$$

因此

$$\begin{aligned} Z &\propto \int dm \exp \left(-\frac{1}{2} N \beta J m^2 \right) \sum_S \exp \left[\beta (Jm + h) \sum_i S_i \right] \\ &\propto \int dm \exp \left(-\frac{1}{2} N \beta J m^2 \right) \sum_S \prod_i \exp \left[\beta (Jm + h) S_i \right] \\ &\propto \int dm \exp \left(-\frac{1}{2} N \beta J m^2 \right) \prod_i \sum_S \exp \left[\beta (Jm + h) S_i \right] \\ &\propto \int dm \exp \left(-\frac{1}{2} N \beta J m^2 \right) \prod_i 2 \cosh \beta (Jm + h) \end{aligned} \quad (116)$$

此时连乘 \prod_i 后面的项与 i 无关, 可以写为

$$\begin{aligned} Z &\propto \int dm \exp\left(-\frac{1}{2}N\beta Jm^2\right) \left[2 \cosh \beta (Jm + h)\right]^N \\ &\propto \int dm \exp\left(-\frac{1}{2}N\beta Jm^2 + N \log \left[2 \cosh \beta (Jm + h)\right]\right) \\ &\propto \int dm \exp\left[N\left(-\frac{1}{2}\beta Jm^2 + \log \left[2 \cosh \beta (Jm + h)\right]\right)\right] \end{aligned} \quad (117)$$

另一种方式是利用序参量的定义 $m = \sum_i S_i/N$ 和狄拉克 δ 函数的选择性

$$\int dm \delta\left(Nm - \sum_i S_i\right) = 1 \quad (118)$$

插入式 (112) 有

$$\begin{aligned} Z &= \sum_S \int dm \delta\left(Nm - \sum_i S_i\right) \exp\left[\frac{\beta J}{2N}(Nm)^2 - \frac{\beta J}{2} + \beta hNm\right] \\ &= \sum_S \int dm \delta\left(Nm - \sum_i S_i\right) \exp\left[\frac{1}{2}\beta JNm^2 - \frac{\beta J}{2} + \beta hNm\right] \end{aligned} \quad (119)$$

再利用狄拉克 δ 函数的傅里叶变换

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} d\hat{x} e^{ix\hat{x}} = \frac{1}{2\pi i} \int_{i\mathbb{R}} d\hat{x} e^{x\hat{x}} \quad (120)$$

有

$$\begin{aligned} Z &= \sum_S \frac{1}{2\pi i} \int_{\mathbb{R}} dm \int_{i\mathbb{R}} d\hat{m} \exp\left(Nm\hat{m} - \hat{m} \sum_i S_i\right) \exp\left[\frac{1}{2}\beta JNm^2 - \frac{\beta J}{2} + \beta hNm\right] \\ &= \frac{1}{2\pi i} \exp\left(-\frac{\beta J}{2}\right) \sum_S \int_{\mathbb{R}} dm \int_{i\mathbb{R}} d\hat{m} \exp\left[Nm\hat{m} - \hat{m} \sum_i S_i + \frac{1}{2}\beta JNm^2 + \beta hNm\right] \\ &\propto \sum_S \int_{\mathbb{R}} dm \int_{i\mathbb{R}} d\hat{m} \exp\left[Nm\hat{m} - \hat{m} \sum_i S_i + \frac{1}{2}\beta JNm^2 + \beta hNm\right] \\ &\propto \int_{\mathbb{R}} dm \int_{i\mathbb{R}} d\hat{m} \exp\left(Nm\hat{m} + \frac{1}{2}\beta JNm^2 + \beta hNm\right) \sum_S \exp\left(-\hat{m} \sum_i S_i\right) \\ &\propto \int_{\mathbb{R}} dm \int_{i\mathbb{R}} d\hat{m} \exp\left(Nm\hat{m} + \frac{1}{2}\beta JNm^2 + \beta hNm\right) \sum_S \prod_i \exp(-\hat{m} S_i) \\ &\propto \int_{\mathbb{R}} dm \int_{i\mathbb{R}} d\hat{m} \exp\left(Nm\hat{m} + \frac{1}{2}\beta JNm^2 + \beta hNm\right) \prod_i \sum_S \exp(-\hat{m} S_i) \\ &\propto \int_{\mathbb{R}} dm \int_{i\mathbb{R}} d\hat{m} \exp\left(Nm\hat{m} + \frac{1}{2}\beta JNm^2 + \beta hNm\right) \prod_i 2 \cosh \hat{m} \\ &\propto \int_{\mathbb{R}} dm \int_{i\mathbb{R}} d\hat{m} \exp\left(Nm\hat{m} + \frac{1}{2}\beta JNm^2 + \beta hNm\right) \left[2 \cosh \hat{m}\right]^N \\ &\propto \int_{\mathbb{R}} dm \int_{i\mathbb{R}} d\hat{m} \exp\left(Nm\hat{m} + \frac{1}{2}\beta JNm^2 + \beta hNm + N \log \left[2 \cosh \hat{m}\right]\right) \end{aligned} \quad (121)$$

最终得到

$$Z \propto \int_{\mathbb{R}} dm \int_{i\mathbb{R}} d\hat{m} \exp \left[N \left(m\hat{m} + \frac{1}{2}\beta Jm^2 + \beta hm + \log [2 \cosh \hat{m}] \right) \right] \quad (122)$$

式 (117) 和式 (122) 具有类似的形式, 这一类积分可以使用 Laplace 近似 (65) 求解。对于式 (117), 令

$$\mathcal{F}(m) = -\frac{1}{2}\beta Jm^2 + \log [2 \cosh \beta (Jm + h)] \quad (123)$$

有

$$Z \propto \int dm e^{N\mathcal{F}(m)} \simeq e^{N\mathcal{F}_{\max}(m^*)} \quad (124)$$

为了确定 m^* 的值, 令

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial m} = -\beta Jm + \frac{2 \sinh \beta (Jm + h)}{2 \cosh \beta (Jm + h)} \cdot \beta J = \beta J \tanh \beta (Jm + h) - \beta Jm = 0 \quad (125)$$

得

$$\boxed{m = \tanh [\beta (Jm + h)]} \quad (126)$$

类似地, 对于式 (122), 令

$$\mathcal{F}(m, \hat{m}) = m\hat{m} + \frac{1}{2}\beta Jm^2 + \beta hm + \log [2 \cosh \hat{m}] \quad (127)$$

有

$$Z \propto \int dm d\hat{m} e^{N\mathcal{F}(m, \hat{m})} \simeq e^{N\mathcal{F}_{\max}(m^*, \hat{m}^*)} \quad (128)$$

为了确定 m^* 、 \hat{m}^* 的值, 令

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial m} &= \hat{m} + \beta Jm + \beta h = 0 \\ \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \hat{m}} &= m + \tanh(\hat{m}) = 0 \end{aligned} \quad (129)$$

即

$$\begin{aligned} \hat{m} &= -\beta Jm - \beta h \\ m &= -\tanh(\hat{m}) = \tanh(-\hat{m}) \end{aligned} \quad (130)$$

可得

$$\boxed{m = \tanh [\beta (Jm + h)]} \quad (131)$$

可以看到, 两种方法得到的结果是一致的, 并且与 Ising 模型的结果 (98) 相同, 相关物理含义不再赘述。

3 实际气体的状态方程

平均场方法是处理有相互作用的系统的一个重要方法，接下来本节以实际气体的状态方程为例介绍处理有相互作用的系统的另一种方法——位力展开。

考虑有相互作用的气体，哈密顿量写为

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} u(r_{ij}) \quad (132)$$

系统的正则配分函数写为

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \prod_{i=1}^N d^3 p_i d^3 r_i e^{-\beta H} \\ &= \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \left\{ \int \prod_{i=1}^N d^3 p_i \exp\left(-\frac{\beta}{2m} \sum_i p_i^2\right) \right\} \left\{ \int \prod_{i=1}^N d^3 r_i \exp\left(-\beta \sum_{i<j} u(r_{ij})\right) \right\} \end{aligned} \quad (133)$$

首先计算配分函数的动量部分（称之为动量积分），实际上这正是理想气体的情形。注意到

$$\begin{aligned} \int \prod_{i=1}^N d^3 p_i \exp\left(-\frac{\beta}{2m} \sum_i p_i^2\right) &= \int \prod_{i=1}^N d^3 p_i \prod_{i=1}^N \exp\left(-\frac{\beta}{2m} p_i^2\right) = \prod_{i=1}^N \int d^3 p_i \exp\left(-\frac{\beta}{2m} p_i^2\right) \\ &= \prod_{i=1}^N \left[\int dp_i \exp\left(-\frac{\beta}{2m} p_i^2\right) \right]^3 = \left[\int dp_i \exp\left(-\frac{\beta}{2m} p_i^2\right) \right]^{3N} \\ &= \left(\frac{2\pi m}{\beta \hbar^2} \right)^{3N/2} \end{aligned} \quad (134)$$

因此

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta \hbar^2} \right)^{3N/2} \left\{ \int \prod_{i=1}^N d^3 r_i \exp\left(-\beta \sum_{i<j} u(r_{ij})\right) \right\} \\ &= \frac{1}{N! \lambda_T^{3N}} \int \prod_{i=1}^N d^3 r_i \exp\left(-\beta \sum_{i<j} u(r_{ij})\right) \end{aligned} \quad (135)$$

其中定义了热波长

$$\lambda_T = h \left(\frac{2\pi m}{\beta \hbar^2} \right)^{-1/2} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (136)$$

接下来计算配分函数的位形部分（称之为位形积分）

$$Q = \int \prod_{i=1}^N d^3 r_i \exp\left(-\beta \sum_{i<j} u(r_{ij})\right) = \int \prod_{i=1}^N d^3 r_i \prod_{i<j} \exp(-\beta u(r_{ij})) \quad (137)$$

引入 Mayer 函数

$$f_{ij} = f(r_{ij}) = e^{-\beta u(r_{ij})} - 1 \quad (138)$$

位形积分改写为

$$Q = \int \prod_{i=1}^N d^3 r_i \prod_{i<j} (1 + f_{ij}) \quad (139)$$

假设气体的密度不太高，分子之间的相互作用引起的修正不太大，那么 f_{ij} 可以作为小量展开

$$Q = \int \prod_{i=1}^N d^3 r_i \left(1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \sum_{i<j,m<n} f_{ij} f_{mn} + \sum_{i<j,m<n,k<l} f_{ij} f_{mn} f_{kl} + \dots \right) \quad (140)$$

第一项的积分结果为

$$Q_1 = \int \prod_{i=1}^N d^3 r_i = V^N \quad (141)$$

第二项的积分，注意到求和 $\sum_{i<j}$ 有 $N(N-1)/2$ 项，因此

$$\begin{aligned} Q_2 &= \int \prod_{i=1}^N d^3 r_i \sum_{i<j} f_{ij} \\ &= \frac{1}{2} N(N-1) \int f_{12} d^3 r_1 d^3 r_2 \cdots d^3 r_N \\ &= \frac{1}{2} N(N-1) V^{N-2} \int f_{12} d^3 r_1 d^3 r_2 \end{aligned} \quad (142)$$

对于分子“1”和分子“2”，将积分换到其质心系中。令

$$\mathbf{R} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \quad (143)$$

此时 $f_{ij} = f(r_{ij}) = f(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = f(\mathbf{r})$ 是 \mathbf{r} 的函数，并且注意到 Jacobi 行列式

$$\frac{\partial(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\partial(\mathbf{R}, \mathbf{r})} = \begin{vmatrix} 1 & -\frac{1}{2} \\ 1 & \frac{1}{2} \end{vmatrix} = 1 \quad (144)$$

因此可以做积分换元

$$\int f_{12} d^3 r_1 d^3 r_2 = \int f(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{R} = V \int f(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \quad (145)$$

代入式 (142) 得到第二项积分的结果为

$$Q_2 = \frac{1}{2} N(N-1) V^{N-1} \int f(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \approx \frac{1}{2} N^2 V^{N-1} \int f(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \quad (146)$$

如果展开式 (140) 中只保留前两项，位形积分的最终结果写为

$$Q = V^N \left(1 + \frac{N^2}{2V} \int f(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} + \dots \right) \quad (147)$$

配分函数的最终结果写为

$$Z = \frac{V^N}{N! \lambda_T^3} \left(1 + \frac{N^2}{2V} \int f(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} + \dots \right) \quad (148)$$

第一项 $Z' = V^N / N! \lambda_T^3$ 是理想气体的配分函数，第二项则是相互作用引起的一阶修正。

下面求解实际气体的状态方程。自由能

$$\begin{aligned}
 F &= -\frac{1}{\beta} \log Z = -\frac{1}{\beta} \log \left\{ \frac{V^N}{N! \lambda_T^3} \left(1 + \frac{N^2}{2V} \int f(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \right) \right\} \\
 &= -\frac{1}{\beta} \left\{ N \log V - \log N! - 3 \log \lambda_T + \log \left(1 + \frac{N^2}{2V} \int f(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \right) \right\} \\
 &\approx -\frac{1}{\beta} \left\{ N \log V - \log N! - 3 \log \lambda_T + \frac{N^2}{2V} \int f(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \right\}
 \end{aligned} \tag{149}$$

因此有

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = k_B T \left[\frac{N}{V} - \frac{N^2}{2V^2} \int f(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \right] \tag{150}$$

即

$$p = \frac{Nk_B T}{V} \left[1 - \frac{N}{2V} \int f(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \right] \tag{151}$$

同样的，第一项是理想气体的状态方程，第二项是相互作用引起的修正。与位力展开的标准形式

$$p = \frac{Nk_B T}{V} \left[1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V^2} + \dots \right] \tag{152}$$

比较，可得第二位力系数

$$B_2 = -\frac{N}{2} \int f(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \tag{153}$$

对于电中性球对称的分子，最接近真实情形的是 Lennard-Jones 势

$$u(r) = u_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \tag{154}$$

但是为了方便，我们可以对 Lennard-Jones 势做一些近似，采用更简单的势能模型进行计算，比如带吸引力的刚球势

$$u(r) = \begin{cases} +\infty, & \text{when } r < r_0 \\ -u_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6, & \text{when } r \geq r_0 \end{cases} \tag{155}$$

此时 Mayer 函数近似为

$$f(r) = \begin{cases} -1, & \text{when } r < r_0 \\ \exp \left[\beta u_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] - 1, & \text{when } r \geq r_0 \end{cases} \tag{156}$$

因此

$$\begin{aligned}
 \int f(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} &= \int_0^{r_0} d^3\mathbf{r} (-1) + \int_{r_0}^{+\infty} d^3\mathbf{r} \left\{ \exp \left[\beta u_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] - 1 \right\} \\
 &\approx \int_0^{r_0} d^3\mathbf{r} (-1) + \int_{r_0}^{+\infty} d^3\mathbf{r} \left\{ \beta u_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right\} \\
 &= -4\pi \int_0^{r_0} r^2 dr + 4\pi \beta u_0 \int_{r_0}^{+\infty} r^2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 dr \\
 &= \frac{4\pi}{3} r_0^3 (\beta u_0 - 1)
 \end{aligned} \tag{157}$$

第二位力系数

$$B_2 = -\frac{N}{2} \int f(r) d^3r = -\frac{N}{2} \frac{4\pi}{3} r_0^3 (\beta u_0 - 1) = \frac{2\pi N}{3} r_0^3 (1 - \beta u_0) \quad (158)$$

状态方程

$$\begin{aligned} p &= \frac{Nk_B T}{V} \left[1 + \frac{B_2}{V} \right] = \frac{Nk_B T}{V} \left[1 + \frac{2\pi N}{3V} r_0^3 (1 - \beta u_0) \right] \\ &= \frac{Nk_B T}{V} \left(1 + \frac{2\pi N}{3V} r_0^3 \right) - \frac{Nk_B T}{V} \frac{2\pi N}{3V} r_0^3 \beta u_0 \\ &= \frac{Nk_B T}{V} \left(1 + \frac{N}{V} \frac{2\pi r_0^3}{3} \right) - \frac{N^2}{V^2} \frac{2\pi r_0^3 u_0}{3} \end{aligned} \quad (159)$$

令

$$b = \frac{2}{3} \pi r_0^3, \quad a = \frac{2}{3} \pi r_0^3 u_0 \quad (160)$$

则有

$$p = \frac{Nk_B T}{V} \left(1 + \frac{Nb}{V} \right) - \frac{N^2 a}{V^2} \approx \frac{Nk_B T}{V \left(1 - \frac{Nb}{V} \right)} - \frac{N^2 a}{V^2} \quad (161)$$

即

$$\boxed{\left(p + \frac{N^2 a}{V^2} \right) (V - Nb) = Nk_B T} \quad (162)$$

这正是范德瓦耳斯物态方程。

Remark. 本节使用位力展开法求得的第二位力系数是正确的，但是如果继续计算更高阶的位力系数则会出现问题，因为高阶求和的项数会迅速增大，使得高阶项不能再看作小量，此时应该使用集团展开法。

4 随机热力学

随机热力学 (Stochastic Thermodynamics) 是非平衡统计物理的一个分支, 主要研究的对象是远离平衡态的介观体系, 在其研究范围内涨落耗散定理失效, 涨落的影响不可忽略, 其动力学需要用一系列的随机微分方程进行描述。

建立严格的随机热力学理论框架, 需要基于系统演化的随机轨线, 定义系统的内能、功、热、熵和熵产生等热力学量, 这主要是 Ken Sekimoto 在 1998 年的工作 [17] 和 Udo Seifert 在 2005 年的工作 [18] 中完成的。本小节我们仅基于马尔科夫过程给出一些简单的讨论。

我们考虑一个系统具有初始状态分布 $P(x_0)$, 末态分布为 $P(x_\tau)$, 系统的演化过程是一个马尔可夫过程, 并且满足细致平衡。考虑系统从 x_0 演化到 x_τ 的正向过程, 转移概率为

$$P[x_\tau|x_0] = P[x_\tau|x_{\tau-1}]P[x_{\tau-1}|x_{\tau-2}] \cdots P[x_2|x_1]P[x_1|x_0] \quad (163)$$

从 x_τ 演化到 x_0 的逆向过程有

$$P[x_0|x_\tau] = P[x_0|x_1]P[x_1|x_2] \cdots P[x_{\tau-2}|x_{\tau-1}]P[x_{\tau-1}|x_\tau] \quad (164)$$

根据细致平衡条件, 有

$$P(x_\tau)P[x_{\tau-1}|x_\tau] = P(x_{\tau-1})P[x_\tau|x_{\tau-1}] \quad (165)$$

即

$$\frac{P[x_\tau|x_{\tau-1}]}{P[x_{\tau-1}|x_\tau]} = \frac{P(x_\tau)}{P(x_{\tau-1})} = \frac{e^{-\beta E(x_\tau)}}{e^{-\beta E(x_{\tau-1})}} = e^{-\beta[E(x_\tau)-E(x_{\tau-1})]} \quad (166)$$

因此

$$\begin{aligned} \frac{P[x_\tau|x_0]}{P[x_0|x_\tau]} &= \frac{P[x_\tau|x_{\tau-1}]P[x_{\tau-1}|x_{\tau-2}] \cdots P[x_2|x_1]P[x_1|x_0]}{P[x_0|x_1]P[x_1|x_2] \cdots P[x_{\tau-2}|x_{\tau-1}]P[x_{\tau-1}|x_\tau]} \\ &= \frac{P[x_\tau|x_{\tau-1}]}{P[x_{\tau-1}|x_\tau]} \frac{P[x_{\tau-1}|x_{\tau-2}]}{P[x_{\tau-2}|x_{\tau-1}]} \cdots \frac{P[x_2|x_1]}{P[x_1|x_2]} \frac{P[x_1|x_0]}{P[x_0|x_1]} \\ &= e^{-\beta[E(x_\tau)-E(x_{\tau-1})]} \cdots e^{-\beta[E(x_2)-E(x_1)]} e^{-\beta[E(x_1)-E(x_0)]} \\ &= e^{-\beta[E(x_\tau)-E(x_0)]} = e^{-\beta\Delta Q_{\text{sys}}} \end{aligned} \quad (167)$$

注意到环境熵 $\Delta S_{\text{env}} = \Delta Q_{\text{env}}/T = -\Delta Q_{\text{sys}}/T$, 因此有

$$\frac{P[x_\tau|x_0]}{P[x_0|x_\tau]} = e^{\Delta S_{\text{env}}/k_B} \quad (168)$$

考虑一条轨迹 $x(t)$, 其时间反演轨迹记为 $\tilde{x}(t)$, 有

$$\begin{aligned} P[x(t)] &= P[x_t|x_0]P(x_0) \\ \tilde{P}[\tilde{x}(t)] &= P[x_0|x_t]P(x_t) \end{aligned} \quad (169)$$

因此有

$$\tilde{P}[\tilde{x}(t)] = P[x(t)] \frac{P[x_0|x_t] P(x_t)}{P[x_t|x_0] P(x_0)} = P[x(t)] \exp \left[-\frac{\Delta S_{\text{env}}}{k_B} + \log \frac{P_0(x_0)}{P_t(x_t)} \right] \quad (170)$$

定义随机熵 $S(t) = -k_B \log P_t(x_t)$, 则有

$$\log \frac{P(x_0)}{P(x_t)} = -\frac{k_B \log P(x_t) - k_B \log P(x_0)}{k_B} = -\frac{S(t) - S(0)}{k_B} = -\frac{\Delta S}{k_B} \quad (171)$$

其中 $\Delta S = S(t) - S(0)$ 是系统的熵增, 因此

$$\tilde{P}[\tilde{x}(t)] = P[x(t)] \exp\left[-\frac{1}{k_B} (\Delta S_e + \Delta S)\right] = P[x(t)] e^{-\Delta S_i/k_B} \quad (172)$$

其中 $\Delta S_i = \Delta S_e + \Delta S$ 是熵产生。这就是所谓的 Crooks 涨落定理 [19]: 如果一个系统满足微观可逆性 (细致平衡条件), 其正向轨迹与反演轨迹出现的概率之比满足

$$\frac{P[x(t)]}{\tilde{P}[\tilde{x}(t)]} = e^{\Delta S_i/k_B} \quad (173)$$

考虑到概率的归一性,

$$1 = \sum_{\tilde{x}} \tilde{P}[\tilde{x}(t)] = \sum_x P[x(t)] e^{-\Delta S_i/k_B} \quad (174)$$

Crooks 涨落定理可以直接导出积分涨落定理 [20]:

$$\langle e^{-\Delta S_i/k_B} \rangle_x = 1 \quad (175)$$

如果 $P(x_0)$ 和 $P(x_t)$ 取为正则系综的形式, 由

$$F = -\frac{1}{\beta} \log Z \implies P = \frac{1}{Z} e^{-\beta E} = e^{-\beta(E-F)} \implies \log P = -\beta(E-F) \quad (176)$$

可得

$$\begin{aligned} \Delta S &= k_B [\log P_0(x_0) - \log P_t(x_t)] \\ &= -\beta k_B [E_0 - F_0 - (E_t - F_t)] \\ &= -\beta k_B (\Delta F - \Delta E) \end{aligned} \quad (177)$$

利用热力学第一定律 $\Delta E = \Delta Q + \Delta W$ 可得

$$\Delta S_i = \Delta S_{\text{env}} + \Delta S = -\frac{\Delta Q}{T} - \frac{\Delta F - \Delta E}{T} = \frac{1}{T} (\Delta W - \Delta F) \quad (178)$$

由

$$\langle e^{-\Delta S_i/k_B} \rangle_x = \langle e^{-\beta(\Delta W - \Delta F)} \rangle_x = \langle e^{-\beta \Delta W} \rangle_x e^{\beta \Delta F} = 1 \quad (179)$$

可得

$$\langle e^{-\beta \Delta W} \rangle_x = e^{-\beta \Delta F} \quad (180)$$

这就是 Jarzynski 恒等式 [21], 它将两个状态之间的自由能差异与连接两个状态的轨迹集合上的不可逆功联系起来, 并且将热力学第二定律中的不等式改为了等式。

Jarzynski 恒等式很容易验证热力学第二定律, 利用 Jensen 不等式

$$\langle e^x \rangle \geq e^{\langle x \rangle} \quad (181)$$

有

$$e^{-\beta \Delta F} = \langle e^{-\beta \Delta W} \rangle_x \geq e^{-\beta \langle \Delta W \rangle} \quad (182)$$

可得

$$\Delta F \leq \langle \Delta W \rangle \quad (183)$$

参考文献

- [1] Dian Wu, Lei Wang, and Pan Zhang. Solving statistical mechanics using variational autoregressive networks. *Phys. Rev. Lett.*, 122:080602, Feb 2019.
- [2] Ying Tang, Jiayu Weng, and Pan Zhang. Neural-network solutions to stochastic reaction networks. *Nature Machine Intelligence*, 5(4):376–385, 2023.
- [3] Ying Tang, Jing Liu, Jiang Zhang, and Pan Zhang. Learning nonequilibrium statistical mechanics and dynamical phase transitions. *Nature Communications*, 15(1):1117, 2024.
- [4] Pierre Curie. *Propriétés magnétiques des corps a diverses températures*. Number 4. Gauthier-Villars et fils, 1895.
- [5] Wilhelm Lenz. Beiträge zum verstšndnis der magnetischen eigenschaften in festen kšrpern. *Physikalische Z*, 21(613-615):1, 1920.
- [6] Ernst Ising. *Beitrag zur theorie des ferro-und paramagnetismus*. PhD thesis, Grefe & Tiedemann Hamburg, Germany, 1924.
- [7] Rudolf Peierls. On ising's model of ferromagnetism. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 32(3):477–481, 1936.
- [8] Lars Onsager. Crystal statistics. i. a two-dimensional model with an order-disorder transition. *Phys. Rev.*, 65:117–149, Feb 1944.
- [9] Bruria Kaufman. Crystal statistics. ii. partition function evaluated by spinor analysis. *Phys. Rev.*, 76:1232–1243, Oct 1949.
- [10] C. N. Yang. The spontaneous magnetization of a two-dimensional ising model. *Phys. Rev.*, 85:808–816, Mar 1952.
- [11] T. D. Lee and C. N. Yang. Statistical theory of equations of state and phase transitions. ii. lattice gas and ising model. *Phys. Rev.*, 87:410–419, Aug 1952.
- [12] Michael E. Fisher. Renormalization group theory: Its basis and formulation in statistical physics. *Rev. Mod. Phys.*, 70:653–681, Apr 1998.
- [13] Leo P. Kadanoff. Scaling laws for ising models near T_c . *Physics Physique Fizika*, 2:263–272, Jun 1966.
- [14] Leo P. Kadanoff. Critical behavior: Universality and scaling. In M.S. Green, Italian Physical Society, Societa Italiana di Fisica, and International School of Physics "Enrico Fermi" 1970, editors, *Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi": Varenna on Lake Como, Villa Monastero, 27th July-8th August 1970 : course LI: Critical phenomena*, pages 100–117. Academic Press, New York, 1970.

-
- [15] Kenneth G. Wilson. Renormalization group and critical phenomena. i. renormalization group and the kadanoff scaling picture. *Phys. Rev. B*, 4:3174–3183, Nov 1971.
- [16] Kenneth G. Wilson. Renormalization group and critical phenomena. ii. phase-space cell analysis of critical behavior. *Phys. Rev. B*, 4:3184–3205, Nov 1971.
- [17] Ken Sekimoto. Langevin Equation and Thermodynamics. *Progress of Theoretical Physics Supplement*, 130:17–27, 01 1998.
- [18] Udo Seifert. Entropy production along a stochastic trajectory and an integral fluctuation theorem. *Phys. Rev. Lett.*, 95:040602, Jul 2005.
- [19] Gavin E. Crooks. Entropy production fluctuation theorem and the nonequilibrium work relation for free energy differences. *Phys. Rev. E*, 60:2721–2726, Sep 1999.
- [20] Christian Maes. On the origin and the use of fluctuation relations for the entropy. *Séminaire Poincaré*, 2:29–62, 2003.
- [21] C. Jarzynski. Nonequilibrium equality for free energy differences. *Phys. Rev. Lett.*, 78:2690–2693, Apr 1997.