

# 李-杨相变理论:历史与新进展

王方成 叶麒俊 李新征

(北京大学物理学院 100871)

## 一、从“态”到“相”

在科学革命中,物理学是自然科学诸多分支中的排头兵。在过去的一个多世纪中,历经物理学革命,本文要讨论的相变问题也始终是物理学研究的重点之一。对相变最朴素的认知是物质存在形式的变化。事实上,早在科学诞生之前,人们就知道冰会融化、水会蒸发,同一种物质能够以固、液、气等不同形式存在。当时,各种物质的存在形式被称为物质的态 (state of matter),简称物态<sup>①</sup>。而在今天的物理学研究中,我们更多地用相 (phase) 这一术语来区分物质的存在形式。这里的“态”和“相”并不是同义词,且后者的提出比多数人想象得更晚<sup>②</sup>。这两个概念的历史演进,恰好反映了人们对相变——即物质的存在形式发生转变的现象——的理解逐渐深入。

我们首先要强调,“态”这一概念不足以区分物质的所有存在形式,这是物理学、化学等自然科学的分支发展到一定阶段后,人们面临并解决的一个重要概念问题。1772年,Lavoisier发现钻石和木炭的化学组成相同<sup>③</sup>,二者同为固态却有着不同的硬度、密度和颜色,是同一物质的两种不同存在形式。1877年,Gibbs为了建立系统的热力学自由度(独立强度量数目)与组分数目之间的关系,将相定义为一种“化学组成和物理性质都在空间上均一”的物质形态<sup>④</sup>。当时,这一概念旨在计数同一物态中彼此不互溶的部分,例如水和油的混合物被视为两个相,而水和酒精的混合物被视为一个相。从今天来看,它更大的意义在于开启了一种比“物态”更加细致的分类。随着研究的深入,人们发现物质的存在形式远比“固、液、气”丰富,例如水有至少13种固

相<sup>⑤</sup>,磁性物质会在不同温度下表现出铁磁性或顺磁性,等等。于是,相——而不是态——成为了区分物质存在形式的通用术语,现在我们知道前者在热力学中远比后者更本质。

同一物质有多种相意味着它可以在特定条件下发生相变 (phase transition)。在“相”这一概念出现之前,如何理解物态变化已经是热力学中最重要的问题之一。1834年,Clapeyron将诸多经验定律整合为理想气体状态方程,它较好地描述了气体的行为,但不适用于其他物态,也完全无法解释物态变化<sup>⑥⑦</sup>。1873年,范德华 (van der Waals) 将分子体积和分子间吸引作用纳入考虑,修正了理想气体状态方程,得到了首个能解释气-液相变的理论<sup>⑧</sup>——尽管那时还没有相的概念。然而,范德华模型仍不能解释其他相变,如固-液相变、铁磁-顺磁相变等,它也没有告诉我们:为什么会发生相变?

历史上,对磁性的研究对人们理解相与相变至关重要。1600年,Gilbert已经知道将铁加热会破坏它被磁石吸引的能力<sup>⑨</sup>。19世纪末、20世纪初,这一现象被Curie和Weiss进行了定量描述,涉及顺磁体和铁磁体两个概念:当外磁场较弱时,前者的磁化强度与外磁场成正比,磁化率 $\chi$ 为有限值;后者在外磁场为零时也会有自发磁化,磁化率发散。1895年,Curie发现顺磁体的磁化率 $\chi$ 与绝对温度 $T$ 成反比<sup>⑩</sup>。之后,人们发现铁磁体会在温度大于特定值 $T_{\text{Curie}}$ 时转变为顺磁体,此值被称为Curie温度。1907年,Weiss将这两个现象整合为Curie-Weiss定律<sup>⑪</sup>,即磁化率 $\chi$ 与当前温度与相变温度之差 $T - T_{\text{Curie}}$ 成反比。可以看到,铁磁-顺磁相变与气-液相变都伴随着宏观物理量的突变或发散,但范德华模型只能解释

后者。因此,如何从理论上理解磁性行为随温度的突变,就成为了当时物理学研究的一个前沿问题<sup>[12,13]</sup>。

20世纪20年代初,Lenz和伊辛(Ising)受Ampère在一百年前提出的环状分子电流假说的启发,提出了著名的伊辛模型<sup>[14-16]</sup>。它由格点上的若干小磁针 $\{\sigma_i\}$ 组成<sup>②</sup>。其中, $\sigma_i$ 只能取 $\pm 1$ 两个值,它的格点平均值反映了系统的磁化强度,系统的能量为最近邻格点的相互作用求和。伊辛发现一维格点上的伊辛模型在任何温度下都是顺磁的<sup>③</sup>,他因此错误地断言任何维度下的伊辛模型都不会发生相变。1936年,Peierls证明了温度低于一个有限值时,正方形格点上的二维伊辛模型必定是铁磁的,从而该模型必定会随温度升高发生铁磁-顺磁相变<sup>[17]</sup>,这为伊辛模型的相关研究带来了转机。1941年,Kramers和Wannier利用转移矩阵方法,将求解二维伊辛模型时的加和问题转化为本征值问题,给出其相变温度的精确值<sup>[18,19]</sup>。1944年,Onsager又求出了该模型配分函数(partition function)的显式解<sup>[20]</sup>(closed-form solution)。至此,在李-杨相变理论<sup>④</sup>提出前,以伊辛模型为主线的前期理论工作已大致介绍完毕。人们知道铁磁-顺磁相变可以用伊辛模型来理解,但仍然没有一个普适的、从微观出发的理论框架能同时描述气-液相变、铁磁-顺磁相变等各种相变现象。这一愿景最终由李-杨相变理论实现,我们将在下一节中介绍。

本节最后,出于尊重李-杨理论的前期知识积累的考虑<sup>[21]</sup>,我们还需要强调到除了前述的气-液相变和铁磁-顺磁相变,合金中有序-无序相变的平均场理论也在20世纪30年代建立起来<sup>[22-24]</sup>。在这个过程中,中国物理学家、Fowler的学生张宗燧和王竹溪两位先生都有很重要的贡献<sup>[25,26]</sup>,这也为日后李-杨理论的建立埋下了伏笔<sup>⑤</sup>。我们也不能忽视在伊辛模型、合金相变理论的发展过程中,人们也已经在试图用统一的语言描述各种相变现象。比如1933年,Ehrenfest提出相变的分类法<sup>[27]</sup>,将相变级数(order)定义为“使得自由能的某阶导数不连续的最低阶数”。1937年,朗道(Landau)也建立了二级相变的

唯象理论<sup>[28]</sup>,将相变与对称性破缺的概念联系在一起。尽管它取得了巨大的成功,但现在我们知道相变不总是由对称性破缺引起<sup>⑥</sup>,且当时的朗道理论仍然局限于平均场近似——它给出的临界行为在很多情况下不可信。此外,Onsager精确解显示,二维伊辛模型的自由能只有在格点尺寸趋于无穷的极限下才会出现奇点,这也是朗道理论所无法解释的。

## 二、李-杨理论:相变机制的首个统一描述

李-杨相变理论(本文中简称李-杨理论)是由李政道、杨振宁两位先生在1952年发表的两篇系列论文中提出的<sup>[29,30]</sup>。在此之前,杨先生著有一篇关于二维伊辛模型自发磁化强度的精确解的文章<sup>[31]</sup>,为李-杨理论的建立奠定了多方面的基础<sup>⑦</sup>。李-杨理论的第一篇文章聚焦于数学框架,从统计物理中最基本的配分函数出发,将系统的强度量视为复数,指出配分函数在复平面上的零点分布决定了系统的全部相变行为,直观地阐释了为什么相变只会在热力学极限(thermodynamic limit)下发生。这个理论为所有的相变现象建立了统一的描述:无论是一级相变还是连续相变,无论自变量是温度、压强还是外场,无论组成系统的是分子、格点还是准粒子。我们即将看到,李-杨理论既有数学的严格性与形式美,又具有普适性和直观的物理图像,这样的理论在热力学、统计物理和系统科学中如同凤毛麟角。

无论是从实验观察还是从Ehrenfest的定义出发,相变都意味着体系的自由能函数<sup>⑧</sup>作为某个强度量的函数的解析性<sup>⑨</sup>被破坏了。在数学上,这必定与自由能函数(等于 $-k_B T$ 乘以配分函数的对数)的奇点有关;这是李-杨理论提出时,李、杨两位先生最为朴素,也最为深刻的一个考虑。在第一篇文章中,他们考虑了一个体积为 $V$ ,装有若干硬球粒子(即任意两粒子的间距都不小于 $a$ ,这意味着系统中的粒子数存在上限 $M$ )的系统。该系统中的粒子数可变,描述它需要使用巨配分函数:

$$Z(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^M \frac{Q_N}{N!} y^N, \quad y := \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\mu}{k_B T}}. \quad (1)$$

其中  $Q_N$  是位形配分函数<sup>⑧</sup>,  $\mu$  是化学势。变量  $y$  是一个由  $\mu$  和  $T$  共同决定的强度量, 它的意义在于巨配分函数  $Z(\mu, V, T) = Z(y)$  是一个关于  $y$  的  $M$  次多项式。如果按照常规的做法, 令上式中各物理量取实数值, 则有  $y > 0$ , 此时求和的每一项都是有限的正值。这意味着  $Z(y)$  在正实轴上是恒正的解析函数, 进而巨热力学势 (grand potential)

$$\Omega(\mu, V, T) = -k_B T \ln Z(\mu, V, T) \quad (2)$$

也是解析的。然而, 系统的任何热力学性质都可以用  $\Omega$  的偏导数来表示, 从而也应当随  $\mu, T$  光滑变化——这和人们实际观察到的相变现象<sup>⑨</sup> 矛盾!

为什么会出现这样的矛盾? 其实, 问题出在配分函数作为极限的存在性上。如果系统中的粒子数上限  $M$  是有限值, 配分函数  $Z$  是有限项的求和, 此时上述论证是成立的。然而, 在热力学极限下, 系统体积趋于无穷, 可容纳的粒子数  $M$  也趋于无穷, 此时  $Z$  和  $\Omega$  都是发散的, 从而不再能用上述论证排除相变的可能性。但问题在于: 现实中的系统在本质上仍是有限的, 只不过  $V$  和  $M$  非常大, 为什么我们能在这样的系统中观察到相变? 换言之, 随着  $V$  和  $M$  不断增大, 系统的相变行为 (如物理量的突变和发散) 是如何出现的呢? 李-杨理论对此给出了确切的回答, 其精髓在于将  $Z(y)$  当作复变函数来考虑。

根据代数基本定理, 配分函数  $Z(y)$  作为  $y$  的  $M$  阶多项式, 在复平面上恰有  $M$  个根使得  $Z(y) = 0$ , 也即零点  $y_1, \dots, y_M$ 。据此, 我们可以将配分函数因式分解为

$$Z(y) = \frac{Q_M}{M!} \prod_{k=1}^M (y - y_k). \quad (3)$$

它和前面公式(1)的加和形式相比, 最大的优点在于计算热力学物性时可以分别考虑各个零点的贡献。例如, 系统的压强作为  $y$  的函数满足

$$p(y) = -\frac{\Omega(y)}{V} = \frac{k_B T}{V} \ln Z = \frac{k_B T}{V} \sum_{k=1}^M \ln |y - y_k| + \text{(纯虚数)} + \text{(与 } y \text{ 无关的常数)}. \quad (4)$$

当  $p(y)$  取实数值时, 它的变化规律取决于上式右端的第一项, 它完全取决于  $Z(y)$  各零点的位置。李-杨理论指出, 如果把  $|y - y_k| = \sqrt{[\operatorname{Re}(y - y_k)]^2 + [\operatorname{Im}(y - y_k)]^2}$  理解为复平面上的距离, 上式中的  $\ln |y - y_k|$  就与二维空间中点电荷的电势  $-\frac{q}{2\pi\epsilon_0} \ln |\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|$  具有相同的形式。因此,  $p(y)$  和  $\Omega(y)$  正比于分布在复平面上  $y_1, \dots, y_M$  处的  $M$  个点电荷产生的总电势。这就是李-杨理论中的“静电学类比”, 它告诉我们: 配分函数的零点分布对自由能的影响, 相当于电荷分布对实轴上的静电场的影响! 为了纪念这一贡献, 人们将配分函数在复平面上的零点称为李-杨零点 (Lee-Yang zero)。

如前所述, 正实轴上不存在李-杨零点, 而有限个点电荷产生的总电场在无电荷区域中总是光滑的, 因此有限个李-杨零点不可能让正实轴上的自由能产生非解析性。然而, 随着系统尺寸  $V$  的增大, 零点总数  $M$  也会增多, 在此过程中如果零点越来越逼近实轴, 则零点附近的自由能变化就会越来越剧烈。在系统尺寸  $V$  趋于无穷的热力学极限下, 李-杨理论的第一篇文章证明了: 给定一个实轴上的  $y$ , 如果  $y$  的某邻域内始终没有零点, 则  $p(y)$  在该邻域内解析; 如果随着系统尺寸增大, 零点会无限靠近  $y$ , 则  $p(y)$  在  $y$  处有奇点, 在该处会发生相变。可见, 相与相变本质上是复平面上的零点结构的反映, 如图1。

至此, 我们看到巨配分函数  $Z(y)$  的零点分布完全决定了相的数目、相变点的位置和相变行为, 类似的论证也可以应用于其他种类的系综, 配分函数的自变量可以是温度  $T$ 、压强  $p$ 、外场  $h$ 、甚至是相互作用强度  $J$ 。例如, 对于人们更熟悉的正则 ( $NVT$ ) 系综, 配分函数的自变量是温度  $T$ , 其在复平面上的零点分布决定了系统随温度变化的相变行为。这最早由 M. Fisher 指出, 因此, 配分函数作为温度的复变函数  $Z(T)$  的零点在部分文献中被称为 Fisher 零点。但追本溯源, 这一提法仅是对李-杨零点所蕴含的物理思维的推广。笔者认为, 不应只

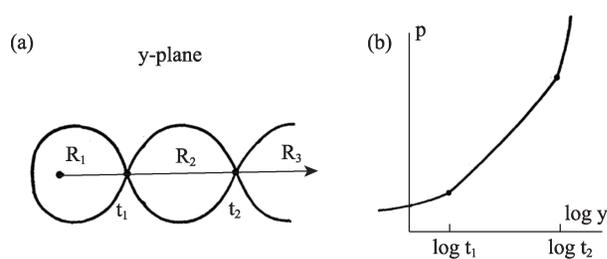


图1 复 $y$ 平面上的零点结构、 $V^{-1} \ln Z(y)$ 的解析区域, 以及 $p(y)$ 在实轴上的奇异性<sup>[29]</sup>

在狭义上称呼与化学势、外场相关的零点为李-杨零点, 而应把配分函数关于任何自变量的零点都称为该变量的李-杨零点。

### 三、李-杨零点的分布

对李-杨理论有了基本的了解之后, 我们自然会问: 对于一个具体系统, 它的李-杨零点在复平面上的分布有什么规律? 对于具有不同相变行为的系统, 其李-杨零点的分布有什么差别? 本节中, 我们会举例讨论之。应当指出, 这些问题至今仍是李-杨理论的研究前沿, 但人们也取得了相当多的进展, 其中最早、最著名、也最出人意料的发现来自李-杨理论的第二篇文章, 它被人们称为李-杨圆定理 (Lee-Yang Circle Theorem)。

考虑一个有外磁场 $h$ 的伊辛模型, 李-杨圆定理指出, 即使格点之间存在非近邻相互作用, 只要它是铁磁的, 其正则配分函数 $Z(T, h)$ 关于变量 $e^{h/k_B T}$ 的所有零点就都在单位圆上。提请注意, 由 Onsager 等人给出精确解的伊辛模型, 是无外场且只有最近邻相互作用的伊辛模型, 而更一般的有非近邻相互作用和外场的二维伊辛模型至今没有显式解。在这一背景下, 李-杨圆定理首次揭示了一个普适性的结论: 即使有非近邻相互作用, 铁磁伊辛模型也只能在外场 $h = 0$ 时发生相变, 无论在哪个维度、无论格点的尺寸和结构如何! 事实上, 如果取 $(T, e^{h/k_B T})$ 为独立自变量就会发现: 当温度小于铁磁-顺磁相变温度 $T^*$ 时, 复 $e^{h/k_B T}$ 平面上的零点在整个单位圆上均有分布, 且在 $h = 0$ 处的零点密度为正值, 这说明随着外磁场的变化, 在 $h = 0$ 处时会发生

一级相变——铁磁相的自发磁化发生反转; 当 $T = T^*$ 时, 零点分布趋于正实轴, 但 $h = 0$ 处的零点密度为零, 意味着磁化强度随 $h$ 发生连续相变; 当 $T > T^*$ 时,  $h = 0$ 附近的零点分布存在一个宽度有限的间隙, 此时磁化强度 $\bar{\sigma}(h)$ 随 $h$ 连续变化, 为顺磁体。当零点分布出现这种间隙时, 人们称最接近实轴的一对零点为李-杨边缘 (Lee-Yang edges), 它们的位置随强度量和系统尺寸的变化遵循一定的标度律<sup>[32,33]</sup> (scaling law), 并具有普适类 (universality class)。

李-杨圆定理的价值还不止于此。在同一篇文章中, 李、杨两位先生还证明了格子气和伊辛模型的等价性。顾名思义, 格子气是实际气体的一种简化, 其中各粒子的位置不能在空间中连续取值, 而是必须位于格点上。这个模型最初被用来描述气体中原子或分子的凝华过程。我们考虑一种最简单的格子气模型, 其总能量是每对粒子的相互作用能之和, 没有动能或外场。记位置相差 $\mathbf{r}$ 的两粒子的相互作用能为 $u(\mathbf{r})$ , 我们额外要求 $u(\mathbf{0}) = +\infty$ , 这相当于禁止了两个或更多粒子占据同一格点——任何格点 $i$ 上的粒子数 $n_i$ 只能取0或1, 这与泡利不相容原理类似。此时, 可以发现变量替换 $n_i \rightarrow (1 + \sigma_i)/2$ 能够将每个格点上是否有粒子对应到伊辛模型中该格点上的自旋取 $\pm 1$ , 而 $u(\mathbf{r})$ 也决定了等效的伊辛模型中格点之间的相互作用强度。在此意义上, 格子气模型的巨配分函数和伊辛模型的正则配分函数具有相同的形式, 前者的化学势决定了后者的外场, 反之亦然。因此, 格子气和伊辛模型的统计性质是同构的, 李-杨圆定理也适用于对 $\mathbf{r} \neq \mathbf{0}$ 有 $u(\mathbf{r}) \leq 0$ 的“铁磁”格子气系统。

与上述的铁磁伊辛模型和格子气相比, 其他格点模型在有限尺寸下的零点结构没有那么简洁, 但随着尺寸增大, 原本散乱的零点分布往往也会显现规律。例如无外场时, 二维正方形格点上最近邻伊辛模型的复 $e^{2\beta J}$ 零点如图2a所示, 此处 $\beta = 1/k_B T$ 是倒数温度。随着格点尺寸增大, 这些 $e^{2\beta J}$ 零点会趋于两个圆<sup>[34]</sup>。如果相互作用是各向异性的, 复 $e^{2\beta J}$ 平面上的零点分布又如图2b-d所示<sup>[35]</sup>。不同系统的零点结构各有特点, 它们包含了配分函数的几

乎所有信息,就像系统的“热力学指纹”。接下来,我们以复温度  $T$  的李-杨零点为例,展示几种不同的零点分布会产生什么样的相变行为。

简便起见,我们假设在相变点  $T^*$  附近,李-杨零点分布在一条与虚轴平行的直线上,并记  $T^* + i\eta$  处的零点线密度为  $\lambda(\eta)$ 。由静电学类比可知<sup>[36]</sup>:若相变点处  $\lambda(0) > 0$ ,实轴上的内能  $U$  必定间断<sup>⑧</sup>,意味着一级相变;若  $\lambda \sim |\eta|^{1/2}$ ,实轴上的内能  $U \sim |T - T^*|^{1/2}$  是连续的,但热容  $C \sim |T - T^*|^{-1/2}$  发散,意味着二级相变;若  $\lambda \sim |\eta|$ ,热容  $C \sim \ln|T - T^*|$  对数发散,这正是二维伊辛模型的临界行为;若  $\lambda \sim |\eta|^{3/2}$ ,热容  $C$  是连续的,但其导数  $C'$  间断,意味着三级相变。这四种情形被总结在图 3 中。至此,我们看到李-杨理论适用于各种相变行为,且对系统的种类没有任何要求。通过揭示零点分布和自由能奇异性的定量关系,李-杨理论不仅证明了相变只会在热力学极限下发生,也阐明了随着系统尺寸增大,各种相变特征——如相变级数、潜热、临界指数——是如何出现的。

### 四、李-杨理论的新进展

七十多年来,已经有很多系统的李-杨零点被解析或数值地计算出来,李-杨圆定理也被推广到任意自旋、有简并、有额外单体势的系统,乃至 Heisenberg 模型和非二体相互作用系统<sup>[37]</sup>。鉴于篇幅和知识所限,本文不试图对李-杨理论的发展作全面回顾,而是聚焦于其物理意义的延伸,仅介绍本世纪以来的部分进展——尤其是它在动力学与量子力学中的应用。

首先,我们需要介绍重叠振幅(overlap amplitude)的概念。它又被称为 Loschmidt 振幅,用于描述量子态的内积随时间的变化。例如,让两个初态为  $|\Psi_0\rangle$  的系统分别在哈密顿 (Hamilton) 算符  $\hat{H}$  和  $\hat{H} + \Delta\hat{H}$  下演化,经历时间  $t$  后,两个态的重叠振幅是<sup>⑨</sup>:

$$G(t) := \langle \Psi_0 | e^{i\hat{H}t} e^{-i(\hat{H} + \Delta\hat{H})t} | \Psi_0 \rangle. \quad (5)$$

这一物理量经常用来反映一个开放双态系统 (two-level system) 的相干性随时间的变化,此时  $|\Psi_0\rangle$  代表环境的初态,  $\Delta\hat{H}$  代表双态系统处于不同态时环

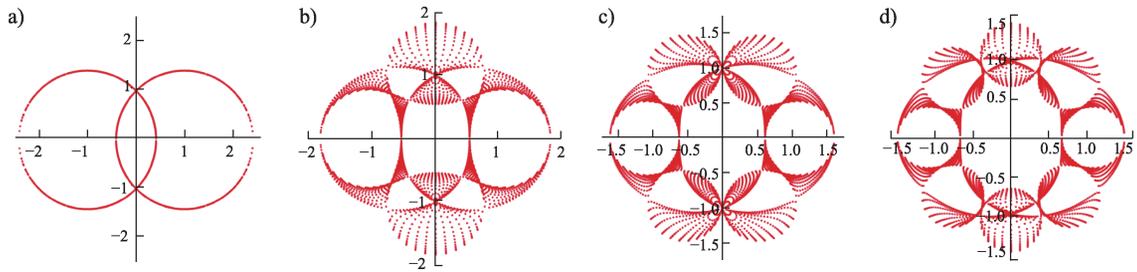


图 2 二维  $30 \times 30$  正方形格点上, a) 各向同性和 b-d) 各向异性的最近邻伊辛模型<sup>⑩</sup>在复  $e^{2\beta J}$  平面上的零点。b), c), d) 分别是两个方向上相互作用强度之比为  $J'/J = 2, 3, 4$  的情形

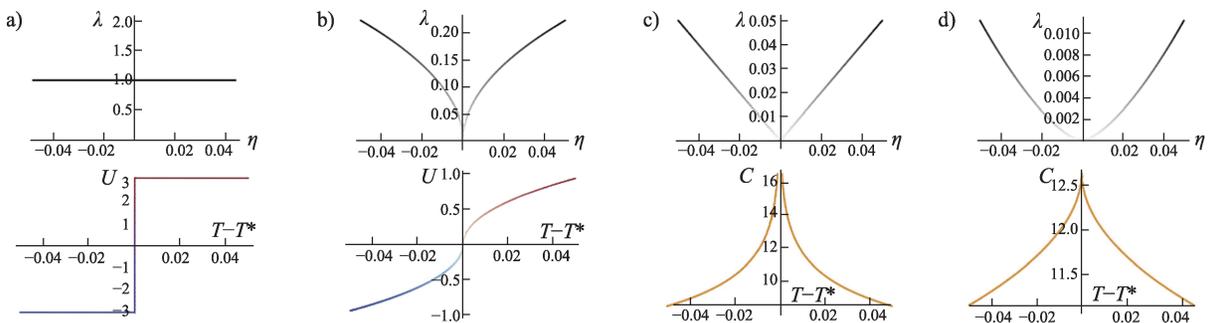


图 3 不同的复  $T$  零点分布  $\lambda(\eta)$  对应的相变行为。a) 一级相变, b-c) 二级相变, d) 三级相变

境感受到的有效哈密顿量之差。退相干理论指出,当 $|G(t)| = 1$ 时,双态系统的两个态以完全相干的方式——按复振幅——发生叠加;当 $G(t) = 0$ 时,双态系统的两个态以完全不相干的方式——按概率——发生叠加。 $G(t)$ 可以用多种实验手段测量,例如双缝干涉实验中,两个波源完全相干时光强分布会有清晰的干涉条纹,完全不相干时二者的光强直接叠加。此外,重叠振幅在量子混沌、粒子物理、非平衡统计物理等领域也有重要意义<sup>[38]</sup>。

对李-杨理论而言,研究重叠振幅的意义在于它和配分函数的形式高度相似。2012年,香港中文大学的魏勃勃和刘仁保发现<sup>[39]</sup>,如果环境的初态不是纯态(pure state),而是热平衡态——各能量本征态 $|s\rangle$ 以正则系综权重 $e^{-\beta E_s}$ 组成的混态(mixed state)——则重叠振幅的期望值具有如下形式:

$$G(t) = \frac{\sum_s e^{-\beta E_s} \langle s | e^{i\hat{H}t} e^{-i(\hat{H} + \Delta\hat{H})t} | s \rangle}{\sum_s e^{-\beta E_s}} = \frac{\text{Tr} \left( e^{-\beta\hat{H}} e^{i\hat{H}t} e^{-i(\hat{H} + \Delta\hat{H})t} \right)}{\sum_s e^{-\beta E_s}}. \quad (6)$$

可以看出,上式的分母恰等于系统的正则配分函数。事实上,当 $\hat{H}$ 和 $\Delta\hat{H}$ 满足一定条件时,上式的分子也恰好等于一个强度量取复数值的配分函数。他们设计了一个探针-热库(probe-bath)复合系统,其中探针是一个双态系统,热库是一个铁磁伊辛模型,它感受到的外场 $h$ 与双态系统处于哪个态有关,记其差值为 $\Delta h$ 。这样一来,热库的重叠振幅就成为:

$$G(t) = \frac{Z(\beta, h + it\Delta h)}{Z(\beta, h)}. \quad (7)$$

其中 $Z(\beta, h)$ 是热库的正则配分函数。可以看到,重叠振幅 $G(t) = 0$ 当且仅当 $h + it\Delta h$ 是复 $h$ 平面上的李-杨零点!这意味着在上述的探针-热库系统中,时间轴相当于 $h$ 的虚轴,从而李-杨零点可以被直接观测。由此,原本位于复空间、无法触及的李-杨零点信息,就被转化为了时间演化信息这一可观测量。

遵循上述思路,李-杨零点的首次实验探测同样由我国科学家完成。2015年,中国科技大学的彭新华、杜江峰研究组与刘仁保研究组合作<sup>[40]</sup>,用亚磷酸三甲酯分子<sup>⑤</sup>实现了这样的系统,如图4a,其中充当探针的是磷原子的核自旋、充当铁磁伊辛模型的是周围九个氢原子的核自旋。 $G(t)$ 由液态磁共振技术测得,由 $G(t) = 0$ 确定出的零点位置如图4b,这是实验上首次测量出单个李-杨零点的位置。

李-杨理论也可以描述动力学行为的奇异性。在这方面的研究中,一维横场伊辛模型(transverse-field Ising model, TFIM)扮演了重要角色。它和经典伊辛模型的区别在于是外场 $h$ 的方向不再与 $z$ 轴平行,这意味着 $h \neq 0$ 时能量本征态不再是自旋 $(\hat{\sigma}_1^z, \hat{\sigma}_2^z, \dots, \hat{\sigma}_N^z)$ 的本征态。一维TFIM的显式解在1969年由Pfeuty给出<sup>[41]</sup>,它最重要的性质是当 $|h| < J$ 时,基态 $|\Psi_0(h)\rangle$ 为铁磁态,否则为顺磁态,其中 $J$ 是TFIM中格点的相互作用强度。这意味着即使在零温下,TFIM也会在 $h = \pm J$ 处发生相变,这称为量子相变——系统的无序由量子效应引起,而非

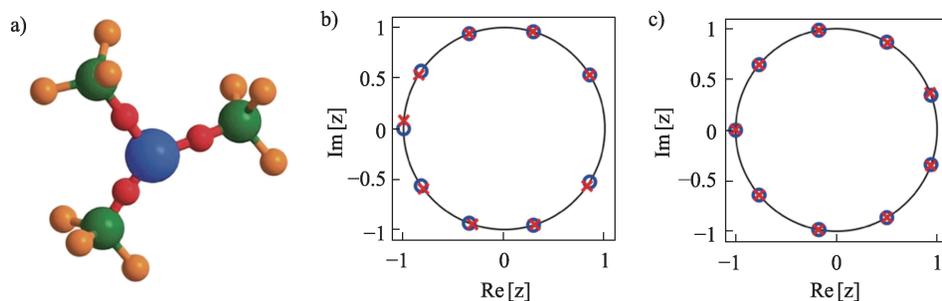


图4 李-杨零点的实验观测, a)为亚磷酸三甲酯的示意图,蓝色球代表磷原子、黄色球代表氢原子, b-c)为不同温度下测得的复 $z = e^{-\beta h}$ 零点(红色),与理论值(蓝色)符合良好<sup>[41]</sup>

由温度引起。2006年,全海涛等人发现<sup>[42]</sup>,如果将一个双态系统和TFIM感受到的外场 $h$ 耦合在一起,则当 $h \approx \pm J$ 时,重叠振幅会随时间迅速衰减至零,这首次将重叠振幅与量子相变联系在一起。事实上,上式也等于一个TFIM的外场从 $h_1$ 突变为 $h_2$ 的量子淬火过程<sup>®</sup>(quantum quench)的重叠振幅。2013年,Heyl等人应用李-杨理论<sup>[43]</sup>,将 $G(t)$ 看作边界配分函数(boundary partition function)在虚轴上的值 $Z_{\text{边界}}(it)$ ,并计算出热力学极限下 $Z_{\text{边界}}$ 的零点,如图5。他们发现,当外场 $h_1$ 和 $h_2$ 属于TFIM的同一个相时, $Z_{\text{边界}}$ 的零点分布不会穿过虚轴;当 $h_1$ 和 $h_2$ 属于不同相时, $Z_{\text{边界}}$ 的零点分布在 $\pm \frac{1}{2}t^*$ ,  $\pm \frac{3}{2}t^*$ ,  $\pm \frac{5}{2}t^*$ ,  $\dots$ 处穿过虚轴, $G(t)$ 也会在相应的时刻出现奇异性。这种时间轴上的非解析性被称为动力学量子相变(dynamical quantum phase transition),它的发现标志着李-杨理论的一次巨大成功。

循着李-杨理论的思想,若将哈密顿量中的实参数(如外场 $h$ )设为复数,就会得到非厄米(non-Hermitian)哈密顿量,而这可以用开放量子系统实现。另一方面,量子力学的路径积分表述(path-integral formulation)意味着一个 $d$ 维量子系统的配分函数恰等于一个 $d+1$ 维经典系统的配分函数<sup>®</sup>,这称为量子-经典对应关系(quantum-classical correspondence)。2022年,东京大学的Ueda研究组发现<sup>[44]</sup>,可以将两个量子比特(qubit)以特定方式耦

合,并在二者共同演化后对其中一个量子比特A进行测量和后选择<sup>®</sup>(postselection),从而等效地让另一个量子比特S在非厄米的哈密顿量下演化,且它的配分函数在量子-经典对应下恰与外场为虚数 $ih$ 的最近邻伊辛模型的 $Z(T,ih)$ 相同!这样一来,后者的各种有趣性质就都可以通过量子比特S来研究,这包括李-杨圆定理和Fisher于1980年发现的反常临界行为,如关联函数随距离不减反增、零点线密度在李-杨边缘处发散等。2024年,北京计算科学研究中心的薛鹏研究组与Ueda研究组合作<sup>[45]</sup>,通过将光子的偏振态编码为量子比特,在实验上实现了上述哈密顿量。他们对关联函数、磁化强度、磁化率的临界行为进行测量,证实了一维虚外场伊辛模型具有的各种性质。

从以上新进展中,我们已经看到李-杨理论的丰富内涵。其实,除了描述相变,它也给出了一种更严谨、更普适的定义“相”的方式。例如,高压冰在不同温度、压强下会分别以普通冰V II、动力学冰V II和超离子(superionic)冰V II的形式存在,其扩散行为有明显不同。然而,从结构相变(structural phase transition)的视角来看,它们都是体心立方结构,状态方程也没有明显差别。那么,应该将它们看作同一个相,还是不同的相呢?

为了回答这一问题,笔者中的二人于2020年至2022年间发展了动力学系综理论<sup>[46,47]</sup>,它在给定的时间区间上,为系统的每个可能轨迹 $\mathcal{T}$ 赋予了权重 $P_{\mathcal{T}}$ 。具体来说,系统的势能面(potential energy surface)将位形空间划分成了若干个吸引域(basin of attraction),称为组分(component)。每条轨迹 $\mathcal{T}$ 都可以看成若干条组分内(intra-component)轨迹按时间顺序串联在一起,每个连接处都有一个跨组分(inter-component)事件,以下简称事件。每个事件都是一次势垒翻越,如果它们是独立的,则轨迹 $\mathcal{T}$ 上的事件总数服从Poisson分布。类比于传统系综理论对相空间的粗粒化,我们将事件的时间坐标离散化,这样一来,一条轨迹上的各事件在时间轴上的所有可能分布,就和一维格子气的所有可能构型

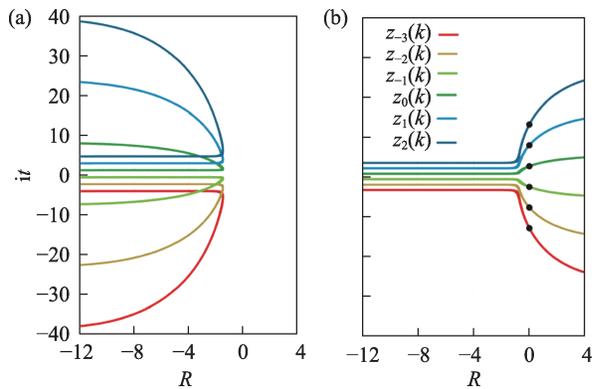


图5 一维横场伊辛模型的淬火过程中,边界配分函数 $Z_{\text{边界}}(R + it)$ 的零点。a)  $h_1 = 0.4J, h_2 = 0.8J$ 时的零点分布; b)  $h_1 = 0.4J, h_2 = 1.3J$ 时的零点分布<sup>[44]</sup>

一一对应！记第  $i$  时刻发生的事件数为  $n_i$ ，则在各事件独立的假设下，事件构型为  $(n_1, n_2, \dots, n_N)$  的全体轨迹的总权重是  $\exp(-s \sum_{i=1}^N n_i)$ ，其中  $s$  是一个强度量， $e^{-s}$  是每个时刻发生事件与不发生事件的相对概率。根据过渡态理论<sup>[48]</sup>(transition-state theory)， $s$  的值与势垒、温度和时间粗粒度有关，我们将它看作系综的自变量，其上述权重项对所有轨迹的求和即可定义动力学配分函数。通过对普通冰 V II 和动力学冰 V II 进行分子动力学 (molecular dynamics) 模拟，发现  $\phi_{ij}^{(2)}$  和 Lennard-Jones 势的形状类似，而且几乎不依赖温度和压强，如图 6a。至此，可以认为动力学配分函数对温度、压强的依赖完全体现在  $s$  中。根据李-杨理论，如果系统会随温度、压强的变化而发生相变， $Z(s)$  的解析性也会被破坏，反之亦然。据此，我们在不同的演化时长下计算了  $Z(s)$  的零点分布，发现这些零点组成了一条穿过实轴的曲线，且随着演化时长的增加，李-杨边缘逐渐趋于实轴，如图 6b。这为先前的问题给出了肯定的回答：普通冰 V II 和动力学冰 V II 确实是两个不同的相。

在没有相变的超临界 (supercritical region) 区域，李-杨理论也带来了出人意料的启示。我们知道，相图上的气-液分界线会在一个临界点  $(T_c, p_c)$  处终止，这意味着如果温度和压强缓慢地沿图 7a 中的红色曲线变化，系统将不会发生相变，这称为超临界转变 (supercritical crossover)。然而，液相和气相的性质有着本质差异<sup>⑩</sup>，这注定了超临界区域需

要被进一步划分。此时由于没有相变这条“金标准”，类气 (gas-like) 和类液 (liquid-like) 区域的划分方式远不唯一<sup>[49]</sup>，其中最常见的一种是 Widom 线，它定义为超临界转变过程中某个响应函数  $\chi(T, p)$  的极值点——发散奇异点的柔和版本——组成的曲线。显然，不同的响应函数会给出不同的 Widom 线，它们只在临界点附近渐进地重合，构成气-液分界线的延长线。

针对此问题，2023 年，笔者研究组的欧阳霄宇等人发现<sup>[50]</sup>，不同的 Widom 线恰好对应于复  $(T, p)$  空间中不同截面上的李-杨边缘在实  $(T, p)$  平面上的投影。这一发现分别在范德华模型、有外场的最近邻伊辛模型和 TIP4P 水模型中被验证，它们涵盖了精确解与数值模拟、离散与连续的位形空间、铁磁-顺磁转变与气-液转变，体现了这一规律的普遍性。图 7b 展示了范德华模型在复  $(T, p)$  空间中  $T \in \mathbb{R}$  截面和  $p \in \mathbb{R}$  截面上的李-杨零点密度分布，它们有清晰的李-杨边缘。这两个李-杨边缘的投影分别对应于  $p$  和  $T$  的响应函数——等压热容  $C_p$  和等温压缩率  $K_T$  取得极值的 Widom 线，如图 7c。这告诉我们，在  $T$  和  $p$  只能取实数值的相图上，不同的 Widom 线只是同一李-杨零点分布的不同表象；当  $T$  和  $p$  取复数值时，气-液分界线在临界点处不会终止，而是离开实  $(T, p)$  平面，以李-杨边缘的形式延伸到实维度为 4 的复  $(T, p)$  空间中。我们将这一物理图像称为复相图 (complex phase diagram)，它显示

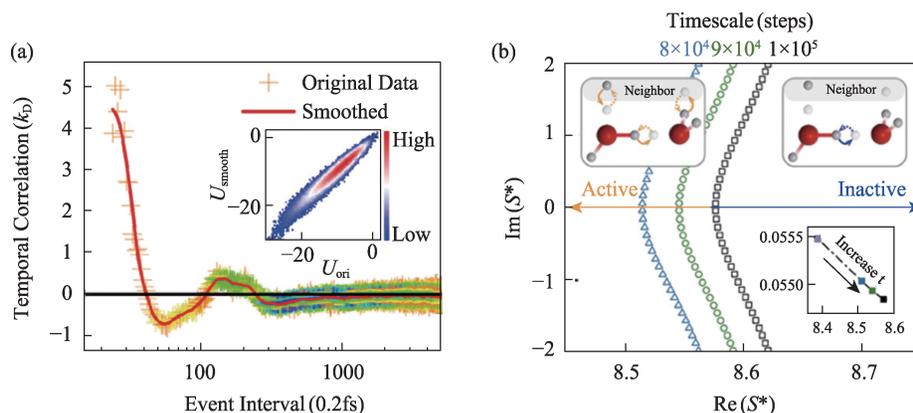


图 6 冰 V II 动力学配分函数的性质。a) 二事件关联的等效势能；b) 复  $s$  零点的位置<sup>[48]</sup>

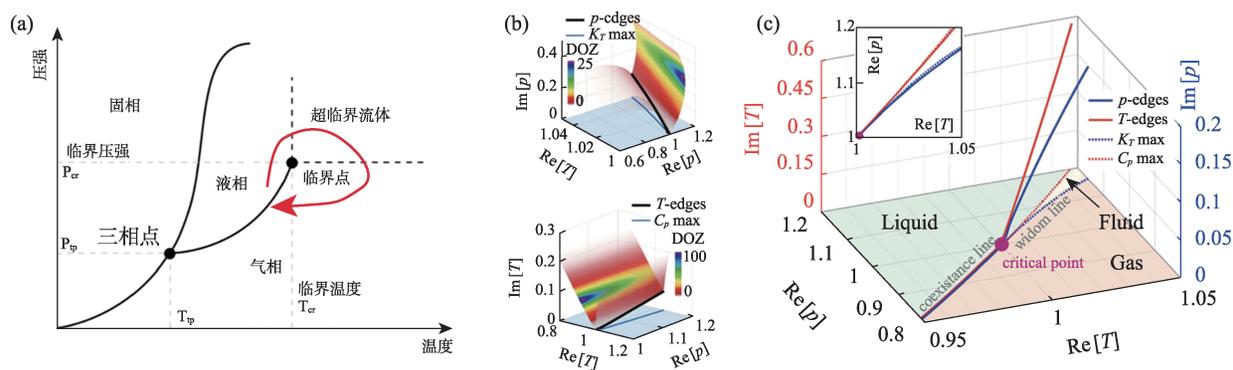


图7 相图上的超临界区域。a)超临界转变的示意图,气相沿红色曲线演化为液相时不经历相变;b)复 $(T, p)$ 空间中,李-杨零点的密度与李-杨边缘的位置;c)使 $C_p$ 和 $K_f$ 取得极值的两条Widom线几乎重合于复 $T$ 平面和复 $p$ 平面上的李-杨边缘在实 $(T, p)$ 平面上的投影<sup>[51]</sup>

了超临界区域被普通相图隐藏的结构,说明了李-杨零点不止在趋于实轴时才有意义——远离实轴的李-杨边缘主导了超临界物质的行为。

### 五、总结

笔者在学习李-杨理论的过程中,多次惊叹于它的优美和强大。它让我们能够从复数和解析性的角度理解相与相变,并将数学上的零点结构与现实中的可观测量联系在一起,堪称数学与物理学结合的典范。时至今日,无论是理论上还是实验上,李-杨理论都得到了深入的发展。然而,与其根本意义和普适性相比,笔者深感人们对李-杨理论的关注还远远不够。我们期待未来有更多关于李-杨理论的研究,使更多人看到它带来的深刻洞见。

#### 致谢

本文相关工作的进行过程中,得到了国家自然科学基金委基金项目(12204015、123B2048、12234001、12474215、62321004)与国家重点研发计划(2021YFA1400500、2022YFA1403500)的大力支持,特此感谢!

注:

- ① 后来,人们又发现了等离子态。现在如果大家去查“物态”这个词的话,一般会得到这四个物态。
- ② 这里虽然使用了符号 $\sigma$ ,但我们需要强调它仅仅代表一个局域磁矩,与自旋无关。自旋概念的提出是晚于伊辛模型的。

③ 此处特指只有最近邻相互作用的伊辛模型。如果格点之间存在长程相互作用,一维伊辛模型也能发生铁磁-顺磁相变。

④ 在很多文献中,也被称为杨-李理论。

⑤ 王竹溪在Fowler研究组取得博士学位后,于1938年回到中国任教,并继续他在相变方面的研究。杨振宁曾说:“我对统计物理的兴趣即是受了竹溪师的影响”。我们这里引用的文献[21]就是杨振宁先生在西南联大攻读硕士期间完成的工作。

⑥ 如拓扑绝缘体-平庸绝缘体相变、二维XY模型的Berezinskii-Kosterlitz-Thouless相变等。

⑦ 具体来说,杨先生求出了二维伊辛模型自发磁化强度 $I(x)$ 的精确解(此处 $x = e^{-J/k_B T}$ ),并分析了几个与 $I(x)$ 有关的函数的解析行为和奇点位置。李-杨理论的第一篇文章提到“*This led to a study of the analytical behavior of the grand partition function*”,第二篇文章用 $I(x)$ 的表达式推导出二维格子气的状态方程。在此意义上,杨先生的前期工作对李-杨理论的提出既有方法论层面的影响,又提供了可以直接使用的结论。

⑧ 自由能函数与所选的系综存在一一对应关系,如正则系综(NVT)对应于Helmholtz自由能 $F(N, V, T)$ ,等温等压系综(NpT)对应于Gibbs自由能 $G(N, p, T)$ ,巨正则系综( $\mu VT$ )对应于巨热力学势 $\Omega(\mu, V, T)$ 。

⑨ 一个实变或复变函数在某区域上解析,是指它能对该区域中任何一点展开为与自身相等的Taylor级数。

⑩ 读者可能对式(1)的形式感到陌生,但其实它等价于教科书上常见的巨配分函数表达式:

$$Z = \sum_N e^{\frac{\mu N}{k_B T}} \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\frac{1}{k_B T} \left[ \frac{P_1^2}{2m} + \dots + \frac{P_N^2}{2m} + U(r_1, \dots, r_N) \right]} dr_1 \dots dr_N dP_1 \dots dP_N$$

其中 $P_i$ 是第 $i$ 个粒子的动量, $U$ 是系统的势能函数。上式中的动量积分贡献了 $\gamma$ 中的因子 $(2\pi m k_B T)^{3/2}$ ,位置积分则被定义为位形配分函数 $Q_N$ ,一般情况下没有显式解。

⑪ 实验上对相变的表征往往是按以下步骤进行的:我们先在

某个强度量的某个区间内,测量另一个物理学量,把测出的点画成一条曲线,用一个解析函数把它表达出来。然后选取该区间的某个邻域,在其中继续进行测量。如果新测出的点仍然落在这个解析函数的曲线上,我们就说该邻域属于同一个相。这里,解析函数代表的是系统的性质对强度量的依赖规律,在属于同一个相的区间内,这个规律是确定不变的——即使在其中进行更多测量,所得的点也还会落在这条曲线上。而什么时候我们说发生了相变呢?就是当我们测出的点不再落在这条曲线上,而是落在另一条曲线上时,此时后者需要用另一个解析函数来描述。相变,说到底指的是系统状态的变化规律被破坏,这里的“规律”是指能用某个解析函数表达的规律。

⑫ 在均匀带电平面的两侧,电场强度的法向分量会有一个突变。

⑬ 为了让零点结构对格点尺寸不敏感,此处采用 Brascamp-Kunz 边界条件,而非 Kramers、Wannier 和 Onsager 采用的双重周期性边界条件。

⑭ 为避免与外场  $h$  混淆,本文中我们始终令约化 Planck 常数  $\hbar = 1$ 。

⑮ 分子式为  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ ,磷原子位于分子结构的中心。

⑯ 量子淬火是指,先将系统制备成某一哈密顿量的本征态,然后让它在另一哈密顿量下演化,这类似金属和玻璃的淬火工艺——将材料加热到高温后急速冷却。在本文的例子中,TFIM 的淬火是指先将初态制备成  $\hat{H}(h_1)$  的基态  $|\Psi_0(h_1)\rangle$ ,然后让它在  $\hat{H}(h_2)$  下演化。

⑰ 量子系统的配分函数  $Z(\beta) = \text{Tr} e^{-\beta \hat{H}}$  中,密度算符  $e^{-\beta \hat{H}}$  可以看作时间为虚数  $i\beta$  的时间演化算符,根据路径积分表述,后者可以写成对所有可能演化路径的求和,从而  $Z(\beta)$  在形式上与一条经典链的配分函数一致。这条链的每个单元都是一个  $d$  维经典系统,其可能状态是  $d$  维量子系统的一组完备本征态,在此意义上, $d$  维量子系统的配分函数与一个  $d+1$  维“经典系统链”的配分函数相等。不过,不是所有经典系统都有对应的量子系统,例如上述的经典系统链在多出来的那个维度上只能有最近邻相互作用。

⑱ 例如,“后选择量子比特 A 为  $|\uparrow\rangle$ ”意为只研究测量结果为  $|\uparrow\rangle$  时的现象,这与条件概率有相似之处。

⑲ 例如对关联函数 (pair correlation function) 在气相中单调地衰减,但在液相中一边振荡一边衰减。又如巨正则系综中,粒子数分布函数的偏度 (skewness) 在气相中为正,在液相中为负。详见参考文献[50]。

## 参考文献

- [1] 叶麒俊, 欧阳霄宇, 李新征. 物理, 2023, 52(11): 786-793
- [2] Lavoisier A. Opuscules Physiques et Chymiques, Paris, 1774
- [3] Gibbs J W. Trans. Conn. Acad. Arts Sci., 1875—1976, 3: 108
- [4] Gibbs J W. Trans. Conn. Acad. Arts Sci., 1877—1878, 3: 343
- [5] Petrenko V F, Whitworth R W. The physics of ice, Oxford University Press, 1999
- [6] de la Tour C. Annales de chimie et de physique, 1822, 21: 178
- [7] de la Tour C. Annales de chimie et de physique, 1823, 22: 410

- [8] van der Waals J D. Doctoral Dissertation. Universiteit Leiden, 1873
- [9] Gilbert W. De Magnete, London, 1600
- [10] Curie P. Ann. Chim. Phys., 1895, 5: 289
- [11] Weiss P. J. Phys. (Paris), 1907, 6: 667
- [12] Langevin P. J. Phys. (Paris), 1905, 4: 678
- [13] Langevin P. Ann. Chim. Phys., 1905, 5: 70
- [14] Lenz W. Phys. Z., 1920, 21: 613
- [15] Ising E. PhD Thesis, University of Hamburg, 1924
- [16] Ising E. Z. Phys., 1925, 31: 253
- [17] Peierls R. Proc. Cambridge Phil. Soc., 1936, 32: 477
- [18] Kramers H A, Wannier G H. Phys. Rev., 1941, 60: 252
- [19] Kramers H A, Wannier G H. Phys. Rev., 1941, 60: 263
- [20] Onsager L. Phys. Rev., 1944, 65: 117
- [21] Yang C N. J. Chem. Phys., 1945, 13(2): 66
- [22] Bethe H A. Proc. Roy. Soc. London A, 1935, 150: 552
- [23] Fowler R H. Proc. Camb. Phil. Soc., 1936, 32: 144
- [24] Peierls R. Proc. Camb. Phil. Soc., 1936, 32: 471
- [25] Chang T S. Proc. Roy. Soc. London A, 1937, 161: 546
- [26] Wang J S. Proc. Roy. Soc. London A, 1938, 168: 56
- [27] Ehrenfest P. Proc. Akad. Wet. Amsterdam, 1933, 36: 153
- [28] Landau L D. Zh. Eksp. Teor. Fiz. 1937, 7: 19
- [29] Yang C N, Lee T D. Phys. Rev., 1952, 87: 404
- [30] Lee T D, Yang C N. Phys. Rev., 1952, 87: 410
- [31] Yang C N. Phys. Rev., 1952, 85(5): 808
- [32] Fisher M E. Prog. Theor. Phys. Supp., 1980, 69: 14
- [33] Itzykson C, Pearson R B, Zuber J B. Nucl. Phys. B, 1983, 220(4): 415
- [34] Fisher M E. Lectures in Theoretical Physics, Boulder, University of Colorado Press, 1964, 7c: 1
- [35] Kastening B. Phys. Rev. E, 2002, 66: 057103
- [36] Abe R. Prog. Theor. Phys., 1967, 38(1): 72
- [37] Almeida L A F, Dalmazi D. J. Phys. A: Math. Gen., 2005, 38(31): 6863
- [38] Heyl M. Rep. Prog. Phys., 2018, 81: 054001
- [39] Wei B B, Liu R B. Phys. Rev. Lett. 2012, 109: 185701
- [40] Peng X, Zhou H, Wei B B, *et al.* Phys. Rev. Lett., 2015, 114: 010601
- [41] Pfeuty P. Ann. Phys., 1970, 57(1): 79
- [42] Quan H T, Song Z, Liu X F, *et al.* Phys. Rev. Lett., 2006, 96(14): 140604
- [43] Heyl M, Polkovnikov A, Kehrein S. Phys. Rev. Lett., 2013, 110: 135704
- [44] Matsumoto N, Nakagawa M, Ueda M. Phys. Rev. Res., 2022, 4(3): 033250
- [45] Gao H, Wang K, Xiao L, *et al.* Phys. Rev. Lett., 2024, 132(17): 176601
- [46] Ye Q J, Zhuang L, Li X Z. Phys. Rev. Lett., 2021, 126(18): 185501
- [47] Ye Q J, Li X Z. Sci. China-Phys. Mech. Astron., 2023, 66(2): 227212
- [48] Eyring H. J. Chem. Phys., 1935, 3: 107
- [49] Li X, Jin Y. Proc. Natl. Acad. Sci., 2024, 121(18): e2400313121
- [50] Ouyang X Y, Ye Q J, Li X Z. Phys. Rev. E, 2024, 109(2): 024118