第四章 非理想气体理论——集团展开法

前面我们讨论了一些由近独立粒子组成的系统的性质。但在实际的物理系统里，各粒子之间总是有相互作用的，在这种情况下要精确地求得配分函数一般是比较困难的。本章介绍的集团展开法就是一种处理有相互作用系统的理论方法。它在理论上是精确的（当然对具体的系统来说要做近似），并可以应用于经典和量子非理想气体。

4.1 经典集团展开法(Mayer)

这里我们考虑N个粒子组成的单原子分子经典非理想气体，它的哈密顿量可写为：

$$H=\sum_{i=1}^{N}\frac{p_i^2}{2m}+\sum_{i<j}u_{ij},$$

这里 p_i是第i个粒子的动量， $u_{ij}=u(|r_i-r_j|)$ 是第i和第j个粒子间的相互作用势，它只与两粒子的距离有关。则系统的配分函数可写为：

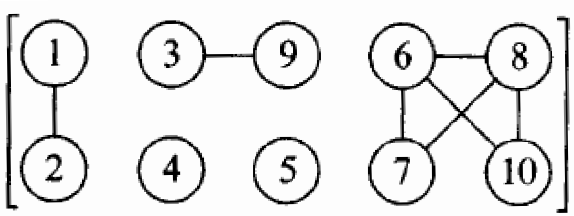
$$Z_N(V,T)=\frac{1}{N!h^{3N}}\int \mathrm{d}^{3N}p\mathrm{d}^{3N}r\, e^{-\beta\left(\sum\limits_{i=1}^{N}\frac{p_i^2}{2m}+\sum\limits_{i<j}u_{ij}\right)}=\frac{1}{N!\lambda^{3N}}\int \mathrm{d}^{3N}r\, e^{-\beta\sum\limits_{i<j}u_{ij}}=\frac{1}{N!\lambda^{3N}}Q_N(V,T).$$

这里我们已经把动量部分积分后余下的部分记为$Q_N(V,T)$, 而 $\lambda=\sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_BT}}$是分子的平均热波长。容易看出，若 $u_{ij}=0$（无相互作用），则 $Q_N(V,T)$ 还原为 V^N.

当气体密度不太高时，分子间的相互作用影响不太大。我们可以把相互作用的影响写为如下的形式：$e^{-\beta u_{ij}}\equiv 1+f_{ij}$, 这里 f_{ij} 一般很小，若其为零则还原到理想气体情形。因此有：

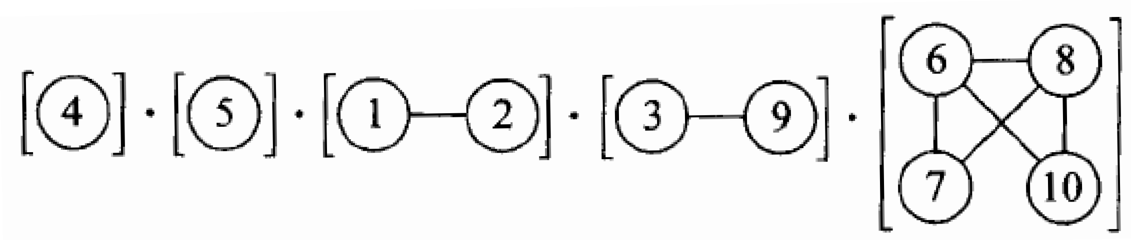
$$Q_N(V,T)=\int \mathrm{d}^{3N}r\prod_{i<j}(1+f_{ij})=\int \mathrm{d}^3r_1\mathrm{d}^3r_2\cdots\mathrm{d}^3r_N\left[1+(f_{12}+f_{13}+\cdots)+(f_{12}f_{13}+f_{12}f_{14}+\cdots)+\cdots\right].$$

我们可以把上式中的每一项表示为一个**粒子图形**（见下面N=10的一个例子，圆圈为粒子，线表示有相互作用的项），这样 $Q_N(V,T)$ 就可以写为**所有可能的图形之和**！



$$=\int \mathrm{d}^3r_1\cdots\mathrm{d}^3r_{10}\, f_{12}f_{39}f_{67}f_{68}f_{8,10}f_{6,10}f_{78}$$

上面的粒子图可分为下面几部分，各部分都是联通图：



性质：

- 不同联通图之间积分是独立的；
- 联通图内对所有可能排列和拓扑结构求和后积分对所有粒子对称且结果和粒子标号无关。

我们定义l个粒子组成的联通图为l-集团，那么任意一个N粒子图都是若干l-集团的乘积，若 l-集团的个数为 $m_l \le N$ 个，则有：$\sum_{l=1}^{\infty} l m_l = N$. 当$l > N$ 时我们有 $m_l = 0$.

其次，我们可以合并“同类”的粒子图，即在每个有相同粒子标号的 l-集团内对所有可能的排列和拓扑结构求和。求和之后结果和粒子标号无关。于是，我们有

$$
\begin{aligned}
Q_N(V,T) &= \sum_{\{m_l\},\sum_l l m_l = N} S\{m_l\}, \\
S\{m_l\} &= \sum_P \left[\sum (\text{all possible 1-clusters})\right]^{m_1} \left[\sum (\text{all possible 2-clusters})\right]^{m_2} \left[\sum (\text{all possible 3-clusters})\right]^{m_3} \cdots .
\end{aligned}
$$

由此我们可以定义与 l-集团相关的集团积分：

$$
b_l = \frac{1}{l!\lambda^{3l-3}V}(\text{sum of all possible } l\text{-clusters}) = \frac{1}{l!\lambda^{3l-3}V}\int\cdots\int \sum \prod_{i<j\le l} f_{ij} \mathrm{d}^3 r_1 \mathrm{d}^3 r_2 \cdots \mathrm{d}^3 r_l,
$$

这里求和是对集团各种可能组合求和。举几个例子：

$$
b_1 = \frac{1}{V}\int \mathrm{d}^3 r = 1; \quad b_2 = \frac{1}{2!\lambda^3 V}\int f_{12}\mathrm{d}^3 r_1 \mathrm{d}^3 r_2 = \frac{1}{2\lambda^3}\int f_{12}\mathrm{d}^3 r_{12};
$$

$$
b_3 = \frac{1}{3!\lambda^6 V}\int (f_{12}f_{23} + f_{12}f_{13} + f_{13}f_{23} + f_{12}f_{13}f_{23})\,\mathrm{d}^3 r_1 \mathrm{d}^3 r_2 \mathrm{d}^3 r_3.
$$

由于粒子可分辨，当一组 m_l 的值确定并做了集团内求和后，积分形式上相同的项数为：$\dfrac{N!}{\prod_l \{m_l!(l!)^{m_l}\}}$.

原因：先把N个粒子做一排列，总排列数 $N!$，除去相同大小的集团之间的排列数$m_l!$，再除去每一集团内的分子排列数 $l!$，即为相同的项数。

由此我们可以把 $Q_N(V,T)$ 及 $Z_N(V,T)$ 通过集团积分表达出来（注意这里有限制 $\sum lm_l = N$）

$$Q_N(V,T) = \sum_{\{m_l\}} \frac{N!}{\prod\limits_l \{m_l!(l!)^{m_l}\}} \prod_{l=1}^{\infty} (l!\lambda^{3l-3} V b_l)^{m_l} = N!\lambda^{3N} \sum_{\{m_l\}} \prod_{l=1}^{\infty} \frac{1}{m_l!} \left(\frac{V}{\lambda^3} b_l\right)^{m_l},$$

$$Z_N(V,T) = \frac{1}{N!\lambda^{3N}} Q_N(V,T) = \sum_{\{m_l\}} \prod_{l=1}^{\infty} \frac{1}{m_l!} \left(\frac{V}{\lambda^3} b_l\right)^{m_l}.$$

为避免考虑 $m_l!$,我们采用巨正则系综：

$$\begin{aligned}\Xi(z,V,T) &= \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(V,T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^{\sum\limits_l lm_l} \sum_{\substack{\{m_l\} \\ \sum lm_l = N}} \prod_{l=1}^{\infty} \frac{1}{m_l!} \left(\frac{V}{\lambda^3} b_l\right)^{m_l} = \sum_{m_l=0}^{\infty} \prod_{l=1}^{\infty} \frac{1}{m_l!} \left(\frac{V}{\lambda^3} b_l z^l\right)^{m_l} \\ &= \prod_{l=1}^{\infty} \sum_{m_l=0}^{\infty} \frac{1}{m_l!} \left(\frac{V}{\lambda^3} b_l z^l\right)^{m_l} = \prod_{l=1}^{\infty} \exp\left(\frac{V}{\lambda^3} b_l z^l\right).\end{aligned}$$

因此有：$\dfrac{1}{V} \ln \Xi(z,V,T) = \dfrac{1}{\lambda^3} \displaystyle\sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l.$

一般的物态方程可写为：$\dfrac{P}{k_B T} = \dfrac{1}{\lambda^3} \displaystyle\sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l; \qquad \dfrac{1}{v} = \dfrac{1}{\lambda^3} \displaystyle\sum_{l=1}^{\infty} l b_l z^l.$

4.2物态方程的维里展开式

考虑一个宏观（V很大）的稀薄气体系统。其物态方程为：

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} \not{b}_l z^l; \qquad \frac{1}{v} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} l \not{b}_l z^l.$$

这里 $\not{b}_l(T) \equiv \lim\limits_{V\to\infty} b_l(V,T)$. 物态方程的维里展开式定义为：

$$\frac{Pv}{k_B T} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l(T) \left(\frac{\lambda^3}{v}\right)^{l-1},$$

其中 $a_l(T)$ 为第 l 个维里系数。我们可以发现 $a_l(T)$ 与 $\not{b}_l(T)$ 间的关系。

易知: $$\sum_{l=1}^{\infty} a_l(T)\left(\sum_{n=1}^{\infty} n\cancel{b}_n z^n\right)^{l-1} = \frac{\sum\limits_{l=1}^{\infty} \cancel{b}_l z^l}{\sum\limits_{l=1}^{\infty} l\cancel{b}_l z^l}.$$

把右边分母中的项乘到左边，并对比z的系数，我们即得维里系数与集团积分之间的关系。几个例子：

$$a_1 = \cancel{b}_1 = 1; \quad a_2 = -\cancel{b}_2; \quad a_3 = 4\cancel{b}_2^2 - 2\cancel{b}_3; \quad a_4 = -20\cancel{b}_2^3 + 18\cancel{b}_2\cancel{b}_3 - 3\cancel{b}_4.$$

非理想气体的范德瓦尔斯方程可由维里展开式展至第二项获得（杨展如书60-61页）。

4.3 量子集团展开法

我们考虑体积V内的N个全同粒子组成的量子非理想气体，它的哈密顿算符可写为：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 + \sum_{i<j}\hat{u}(r_{ij}).$$

正则系综配分函数为： $Z_N(V,T) = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta\hat{H}} = \int \mathrm{d}^{3N}r \sum_{\alpha} \psi_\alpha^*(1,\cdots,N)e^{-\beta\hat{H}}\psi_\alpha(1,\cdots,N),$

这里 $(1,\cdots,N) \equiv (r_1,\cdots,r_N),$

波函数是坐标表象里的正交归一的对称（对波色粒子）或反对称（对费米粒子）波函数。与经典情形相似，我们可以定义：

$$W_N(1,\cdots,N) \equiv N!\lambda^{3N}\sum_{\alpha}\psi_\alpha^*(1,\cdots,N)e^{-\beta\hat{H}}\psi_\alpha(1,\cdots,N),$$

这样有：$Z_N(V,T) = \frac{1}{N!\lambda^{3N}}\int \mathrm{d}^{3N}r W_N(1,\cdots,N) = \frac{1}{N!\lambda^{3N}}\mathrm{Tr}(\hat{W}_N),$ 其中算符 $\hat{W}_N$ 的对角元就是

$W_N(1,\cdots,N)$, 其定义为: $\hat{W}_N \equiv N!\lambda^{3N}\sum_{\alpha}\psi_\alpha^*(1',\cdots,N')e^{-\beta\hat{H}}\psi_\alpha(1,\cdots,N).$

我们容易发现 $W_N(1,\cdots,N)$ 的一些性质：

1. $W_1(1)=1$: 因这时波函数为自由粒子波函数，因此由 $\psi_\alpha(1)=\psi_\alpha(r_1)=\frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}_1/\hbar},$ 代入即可发现。
2. $W_N(1,\cdots,N)$ 是它的宗量的对称函数。
3. $W_N(1,\cdots,N)$ 在波函数的么正变换下不变。
4. $\langle 1'|\hat{W}_1|1\rangle=\exp[-\pi(r_1'-r_1)^2/\lambda^2],$ 这表示给定粒子在不同空间位置间的关联。

与经典情况类似，在相互作用不太强时（如粒子间的距离大于二体势的有效范围），我们可以把N个粒子分为一些集团，而各集团中的相互作用可以忽略。即：$W_N(1,\cdots,N)\approx W_A(r_A)W_B(r_B),$ 这里A和B为集团，r_A 和 r_B 为集团中的全体坐标。

先研究N=2情形。记 $W_2(1,2)=W_1(1)W_1(2)+U_2(1,2),$ 则当 $|r_1-r_2|\to\infty$ 时，$U_2(1,2)\to 0.$ 故 $U_2(1,2)$ 是表征相互作用的项，它与经典情形中的2-集团积分类似。

一般地，我们可以记：

$$W_1(1)=U_1(1)=1;$$

$$W_2(1,2)=U_1(1)U_1(2)+U_2(1,2);$$

$$W_3(1,2,3)=U_1(1)U_1(2)U_1(3)+U_1(1)U_2(2,3)+U_1(2)U_2(3,1)+U_1(3)U_2(1,2)+U_3(1,2,3);$$

$$\cdots$$

其中 $U_l(1,\cdots,l)$ 包含有 l 个坐标，它和经典情形中的 l -集团积分类似。若有 m_l 个 $U_l(\cdots),$ 我们类似有：

$$\sum_{l=1}^{\infty} l m_l = N.$$

由上面的定义式我们可以从W解出U，可以验证 $U_l(\cdots)$ 也是它的宗量的对称函数，并由 $W_{N'}(N'\le l)$ 确定，并且当 $|r_i-r_j|\to\infty$时，$U_l\to 0.$ 因此可定义 l -集团积分：

$$b_l=\frac{1}{l!\lambda^{3l-3}V}\int\cdots\int \mathrm{d}^3r_1\mathrm{d}^3r_2\cdots\mathrm{d}^3r_l U_l(1,2,\cdots,l).$$

通过同样的步骤，我们可得到配分函数，形式与经典情况相同。但这里求解 b_l 我们要解 l 体问题。

4.4 第二维里系数

作为前面理论的应用，我们这里来求物态方程中的 b_2, 从而求出第二维里系数，我们只考虑量子的情形。

设二体系统哈密顿量为： $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\nabla_1^2 + \nabla_2^2\right) + v(|\mathbf{r_1} - \mathbf{r_2}|),$

其归一化本征方程的解为：$\hat{H}\psi_\alpha(\mathbf{r_1}, \mathbf{r_2}) = \hat{H}\psi_\alpha(1,2) \equiv E_\alpha\psi_\alpha(1,2).$

取 $\quad \mathbf{R} = (\mathbf{r_1} + \mathbf{r_2})/2, \quad \mathbf{r} = \mathbf{r_2} - \mathbf{r_1},$

我们有：$\psi_\alpha(1,2) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{P}\cdot\mathbf{R}}\psi_n(\mathbf{r}), \quad E_\alpha = \frac{P^2}{4m} + \varepsilon_n,$ 这里量子数α为量子数 $(\mathbf{P}, n)$ 的集合。于是

$$\left[-\frac{\hbar^2}{m}\nabla^2 + v(r)\right]\psi_n(\mathbf{r}) = \varepsilon_n\psi_n(\mathbf{r}), \quad \text{where} \int \mathrm{d}^3r|\psi_n(\mathbf{r})|^2 = 1.$$

用 $\psi_\alpha(1,2)$ 作为波函数求解 $W_2(1,2)$,我们发现

$$W_2(1,2) = 2\lambda^6 \sum_\alpha |\psi_\alpha(1,2)|^2 e^{-\beta E_\alpha} = \frac{2\lambda^6}{V}\sum_{\mathbf{P}}\sum_n |\psi_n(\mathbf{r})|^2 e^{-\beta P^2/4m} e^{-\beta\varepsilon_n}.$$

当 $V \to \infty$ 时我们有 $\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{P}} e^{-\beta P^2/4m} = \frac{4\pi}{h^3}\int_0^\infty \mathrm{d}PP^2 e^{-\beta P^2/4m} = \frac{2^{3/2}}{\lambda^3}.$

因此可得 $\quad W_2(1,2) = 2^{5/2}\lambda^3 \sum_n |\psi_n(\mathbf{r})|^2 e^{-\beta\varepsilon_n}.$

类似对没有相互作用的二体系统，我们也有 $\quad W_2^{(0)}(1,2) = 2^{5/2}\lambda^3 \sum_n |\psi_n^{(0)}(\mathbf{r})|^2 e^{-\beta\varepsilon_n^{(0)}}.$

由前一节我们有： $\not{b}_2 = \dfrac{1}{2\lambda^3 V}\displaystyle\int \mathrm{d}^3 r_1 \mathrm{d}^3 r_2 U_2(1,2) = \dfrac{1}{2\lambda^3 V}\displaystyle\int \mathrm{d}^3 R \mathrm{d}^3 r [W_2(1,2) - 1].$

因此

$$
\begin{aligned}
\not{b}_2 - \not{b}_2^{(0)} &= \frac{1}{2\lambda^3 V}\int \mathrm{d}^3 R \mathrm{d}^3 r \left[W_2(1,2) - W_2^{(0)}(1,2)\right] = 2\sqrt{2}\int \mathrm{d}^3 r \sum_n \left[|\psi_n(\mathbf{r})|^2 e^{-\beta\varepsilon_n} - |\psi_n^{(0)}(\mathbf{r})|^2 e^{-\beta\varepsilon_n^{(0)}}\right] \\
&= 2\sqrt{2}\sum_n \left(e^{-\beta\varepsilon_n} - e^{-\beta\varepsilon_n^{(0)}}\right),
\end{aligned}
$$

这里 $\not{b}_l^{(0)} = \begin{cases} l^{-5/2} & \text{(ideal Bose gas)} \\ (-1)^{l+1} l^{-5/2} & \text{(ideal Fermi gas)} \end{cases}$

为了进一步求解我们需要计算能量谱 ε_n 和 $\varepsilon_n^{(0)}$. $\varepsilon_n^{(0)}$ 的能谱为连续谱，即 $\varepsilon_n^{(0)} = \hbar^2 k^2/m$. ε_n 一般既可能包含对应于束缚态的离散谱 ε_B，也有连续谱 $\varepsilon_n = \hbar^2 k^2/m$. 设谱密度为 $\mathrm{g}(k)$，则

$$
\not{b}_2 - \not{b}_2^{(0)} = 2^{3/2}\left\{\sum_B e^{-\beta\varepsilon_B} + \int_0^\infty \mathrm{d}k \left[\mathrm{g}(k) - \mathrm{g}^{(0)}(k)\right] e^{-\beta\hbar^2 k^2/m}\right\}.
$$

求解波函数后我们发现 $\mathrm{g}(k) - \mathrm{g}^{(0)}(k) = \dfrac{1}{\pi}\sum_l{}'(2l+1)\dfrac{\partial\eta_l(k)}{\partial k}$，详见杨展如书第68页。
这里 $\eta_l(k)$为波数为k的第 l 个分波的散射相移，而求和遍及以下值：

$$
l = \begin{cases} 0, 2, 4, 6, \cdots & \text{(bosons)} \\ 1, 3, 5, 7, \cdots & \text{(fermions)} \end{cases}
$$

把上面的结果带入并做分部积分，我们最后得到：

$$
\not{b}_2 - \not{b}_2^{(0)} = 2^{3/2}\left\{\sum_B e^{-\beta\varepsilon_B} + \frac{\lambda^2}{\pi^2}\sum_l{}'(2l+1)\int_0^\infty \mathrm{d}k\, k\, \eta_l(k)\, e^{-\beta\hbar^2 k^2/m}\right\}.
$$