VI. 相互作用系统的量子统计学

1. 量子集团展开（Quantum Cluster Expansion）

- N 个全同粒子（无内部自由度）的量子力学:

Hamiltonian $$H(N)=\frac{1}{2m}\sum_{j=1}^{N}\vec{p}_j^2+\sum_{i<j}u(r_{ij})$$

其中$\vec{p}_j=-i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x_j},\frac{\partial}{\partial y_j},\frac{\partial}{\partial z_j}\right)$, $r_{ij}=\left|\vec{r}_i-\vec{r}_j\right|$。这里只考虑了两体作用。

Schrödinger 方程：

$$i\frac{\partial\Psi}{\partial t}=H(N)\Psi$$

的一般解为

$$\Psi(1,2,\ldots,N;t)=\sum_i c_i\, e^{-\frac{i}{\hbar}E_i t}\psi_i(1,2,\ldots,N)$$

其中 $(1,2,\ldots,N)\equiv(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\ldots,\vec{r}_N)$。

- <u>*N* 个全同粒子的量子力学（续）:</u>

本征值方程

$$H(N)\psi_i(1,2,\dots,N) = E_i\psi_i(1,2,\dots,N)$$

归一化条件

$$\int |\psi|^2 d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \dots d^3\vec{r}_N = 1$$

置换变换:

$$\mathcal{P} = \begin{pmatrix} 1\ ,2,\dots\ ,N \\ \mathcal{P}_1,\mathcal{P}_2,\dots,\mathcal{P}_N \end{pmatrix}$$

其中 $(\mathcal{P}_1,\mathcal{P}_2,\dots,\mathcal{P}_N)$ 为 $(1,2,\dots,N)$ 的一个排列，共有 $N!$ 种。
$H(N)$ 在置换变换下不变，即

$$[\mathcal{P},H(N)] = 0$$

本征值和波函数可按不同的对称型分类, 即**全对称**，部分对称部分反对称（混合型）和**全反对称**。

- N 个全同粒子的量子力学（续）：

只有**全对称**和**全反对称**的波函数在自然界实现。

全对称波函数 $\Leftrightarrow$ Bosons：

$$\psi^S(1,2,\ldots,N) = \psi^S(\mathcal{P}_1,\mathcal{P}_2,\ldots,\mathcal{P}_N)$$

全反对称波函数 $\Leftrightarrow$ Fermions：

$$\psi^A(1,2,\ldots,N) = (-1)^{\mathcal{P}}\psi^A(\mathcal{P}_1,\mathcal{P}_2,\ldots,\mathcal{P}_N)$$

其中

$$(-1)^{\mathcal{P}} = \begin{cases} 1 & \mathcal{P}\text{ 为一偶置换} \\ -1 & \mathcal{P}\text{ 为一奇置换。} \end{cases}$$

偶置换（奇置换）：

$$(1,2,\ldots,N) \Longrightarrow (\mathcal{P}_1,\mathcal{P}_2,\ldots,\mathcal{P}_N)$$

需要偶数次（奇数次）交换。

- 配分函数:

Bosons $$Q_N^S = \sum_{E_i^S} e^{-\beta E_i^S}$$

Fermions $$Q_N^A = \sum_{E_i^A} e^{-\beta E_i^A}$$

定义 Boltzmann 统计的配分函数

$$Q_N^B \equiv \frac{1}{N!} \sum_{E_i} e^{-\beta E_i} = \frac{1}{N!} \mathrm{Tr} W_N^B$$

其中 $$W_N^B \equiv e^{-\beta H(N)}$$

问题：**如何把 $\{\boldsymbol{E_i^S}\}$ 或 $\{\boldsymbol{E_i^A}\}$ 从 $\boldsymbol{H}(\boldsymbol{N})$ 的全部能级中分离出来?**

- 配分函数（续）：

算符 W_N^B 的坐标表象

$$< 1', 2', \ldots, N' \left| W_N^B \right| 1,2, \ldots, N >$$

$$= \sum_{a,b} < 1', 2', \ldots, N' | a >< a | W_N^B | b >< b | 1,2, \ldots, N >$$

$$< a \left| W_N^B \right| b > =< a \left| e^{-\beta H(N)} \right| b > = e^{-\beta E_a} \delta_{ab}$$

$$< 1', 2', \ldots, N' | a > = \psi_a(1', 2', \ldots, N')$$

$$< b | 1,2, \ldots, N > = \psi_b^*(1,2, \ldots, N)$$

$\therefore \quad < 1', 2', \ldots, N' \left| W_N^B \right| 1,2, \ldots, N >$

$$= \sum_a e^{-\beta E_a} \psi_a(1', 2', \ldots, N') \psi_a^*(1,2, \ldots, N)$$

归一化条件 $\Longrightarrow \; Q_N^B = \frac{1}{N!} \int \prod_{i=1}^{N} d^3\vec{r}_i < 1,2, \ldots, N \left| W_N^B \right| 1,2, \ldots, N >$

- 配分函数（续）:

定义算符 W_N^S 和 W_N^A

$$< 1',2',\dots,N'\left|W_N^S\right|1,2,\dots,N > \equiv N!\sum_a e^{-\beta E_a^S}\,\psi_a^S(1',2',\dots,N')\psi_a^{S*}(1,2,\dots,N)$$

$$< 1',2',\dots,N'\left|W_N^A\right|1,2,\dots,N > \equiv N!\sum_a e^{-\beta E_a^A}\,\psi_a^A(1',2',\dots,N')\psi_a^{A*}(1,2,\dots,N)$$

定理:

$$< 1',\dots,N'\left|W_N^S\right|1,\dots,N > = \sum_{\mathcal{P}} < \mathcal{P}_{1'},\dots,\mathcal{P}_{N'}\left|W_N^B\right|1,\dots,N >$$

$$< 1',\dots,N'\left|W_N^A\right|1,\dots,N > = \sum_{\mathcal{P}}(-1)^{\mathcal{P}} < \mathcal{P}_{1'},\dots,\mathcal{P}_{N'}\left|W_N^B\right|1,\dots,N >$$

- 配分函数（续）：

证明：利用下列恒等式

$$\sum_{\mathcal{P}} \psi_i(\mathcal{P}_1, \mathcal{P}_2, \dots, \mathcal{P}_N) = \begin{cases} N!\,\psi_i^S(1,2,\dots,N) & \text{如果 } \psi_i = \psi_i^S \\ 0 & \text{如果 } \psi_i \neq \psi_i^S \end{cases}$$

$$\sum_{\mathcal{P}} (-1)^{\mathcal{P}} \psi_i(\mathcal{P}_1, \mathcal{P}_2, \dots, \mathcal{P}_N) = \begin{cases} N!\,\psi_i^A(1,2,\dots,N) & \text{如果 } \psi_i = \psi_i^A \\ 0 & \text{如果 } \psi_i \neq \psi_i^A \end{cases}$$

即可证明定理。

上述恒等式对于 $\psi_i = \psi_i^S$ 或 $\psi_i = \psi_i^A$ 是显而易见的，对于混合对称型亦成立（可用群论方法论证）。

$$\frac{1}{N!}\sum_{\mathcal{P}} = \text{到全对称波函数的投影算符；}$$

$$\frac{1}{N!}\sum_{\mathcal{P}} (-1)^{\mathcal{P}} = \text{到全反对称波函数的投影算符；}$$

- 配分函数（续）:

$H(N)$ 的本征态可按置换群 S_N 的不可约表示分类。令 $\psi_m(1,2,\dots,N), m=1,\dots,d$ 实现某一个 d − 维不可约表示 D^J，则

$$\psi_m^J(\mathcal{P}_1,\mathcal{P}_2,\dots,\mathcal{P}_N)=\sum_{m'=1}^{d} D^J_{m'm}(\mathcal{P})\psi^J_{m'}(1,2,\dots,N)$$

$D^J(\mathcal{P})$ 为幺正矩阵。

两个特殊的一维表示：$D^S(\mathcal{P})=1$（全对称），$D^A(\mathcal{P})=(-1)^{\mathcal{P}}$（全反对称）

正交性定理:

$$\sum_{\mathcal{P}} D^{J'}_{m'n'}(\mathcal{P})^* D^J_{mn}(\mathcal{P})=\frac{N!}{d}\delta_{J'J}\delta_{m'm}\delta_{n'n}$$

如果 $J\neq S$

$$\sum_{\mathcal{P}}\psi_m^J(\mathcal{P}_1,\mathcal{P}_2,\dots,\mathcal{P}_N)=\sum_{\mathcal{P}} D^J_{m'm}(\mathcal{P})D^S(\mathcal{P})\psi^J_{m'}(1,2,\dots,N)=0$$

如果 $J\neq A$

$$\sum_{\mathcal{P}}(-1)^{\mathcal{P}}\psi_m^J(\mathcal{P}_1,\mathcal{P}_2,\dots,\mathcal{P}_N)=\sum_{\mathcal{P}} D^J_{m'm}(\mathcal{P})D^A(\mathcal{P})\psi^J_{m'}(1,2,\dots,N)=0$$

- 配分函数（续）：

由归一化条件

$$Q_N^S = \frac{1}{N!}\int \prod_{i=1}^{N} d^3\vec{r}_i < 1,2,\ldots,N\left|W_N^S\right|1,2,\ldots,N >$$

$$Q_N^A = \frac{1}{N!}\int \prod_{i=1}^{N} d^3\vec{r}_i < 1,2,\ldots,N\left|W_N^A\right|1,2,\ldots,N >$$

其中矩阵元 $<\cdots\left|W_N^S\right|\ldots>$ 和 $<\cdots\left|W_N^A\right|\ldots>$ 可从 $<\cdots\left|W_N^B\right|\ldots>$ 得出。

巨配分函数

$$\mathcal{Q}^\alpha = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N^\alpha = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!}\int \prod_{i=1}^{N} d^3\vec{r}_i < 1,2,\ldots,N\,|W_N^\alpha|1,2,\ldots,N >$$

其中$z = e^{\beta\mu}$ 是易逸度 。对于Bosons $\alpha = S$; 对于 Fermions $\alpha = A$.

- 引入内部自由度（自旋, ...）：

$$\vec{r}_j \quad \longrightarrow \quad \vec{r}_j, s_j$$

$$(1, 2, \ldots, N) \equiv [(\vec{r}_1, s_1), (\vec{r}_2, s_2), \ldots, (\vec{r}_N, s_N)]$$

$$\int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \ldots d^3\vec{r}_N\,(\ldots) \longrightarrow \sum_{s_1, s_2, \ldots, s_N} \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \ldots d^3\vec{r}_N\,(\ldots)$$

Bosons：

$$\psi^S(1,2,\ldots,N) = \psi^S(\mathcal{P}_1, \mathcal{P}_2, \ldots, \mathcal{P}_N)$$

Fermions：

$$\psi^A(1,2,\ldots,N) = (-1)^{\mathcal{P}} \psi^A(\mathcal{P}_1, \mathcal{P}_2, \ldots, \mathcal{P}_N)$$

其中

$$(-1)^{\mathcal{P}} = \begin{cases} 1 & \mathcal{P}\text{ 为一偶置换} \\ -1 & \mathcal{P}\text{ 为一奇置换。} \end{cases}$$

- 量子集团展开:　　*Khan & Uhlenbec; Lee & Yang*

定义算符 $U_l^\alpha(\alpha = B, S, A)$（Ursell算符）:

$$< 1'|W_1^\alpha|1 > \equiv < 1'|U_1^\alpha|1 >$$

$$< 1', 2'|W_2^\alpha|1,2 > \equiv < 1'|U_1^\alpha|1 >< 2'|U_1^\alpha|2 > + < 1', 2'|U_2^\alpha|1,2 >$$

$$\begin{aligned} < 1', 2', 3'|W_3^\alpha|1,2,3 > = & < 1'|U_1^\alpha|1 >< 2'|U_1^\alpha|2 >< 3'|U_1^\alpha|3 > \\ & + < 1'|U_1^\alpha|1 >< 2', 3'|U_2^\alpha|2,3 > \\ & + < 2'|U_1^\alpha|2 >< 1', 3'|U_2^\alpha|1,3 > \\ & + < 3'|U_1^\alpha|3 >< 1', 2'|U_2^\alpha|1,2 > \\ & + < 1', 2', 3'|U_3^\alpha|1,2,3 > \end{aligned}$$

$\dots\dots\dots\dots$

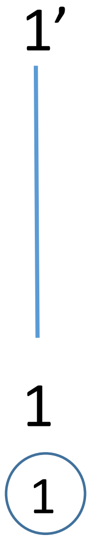
例：　$U_1^\alpha = W_1^\alpha = e^{-\beta T_1}$　　$T_1 \equiv H(1) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2$

$$U_2^\alpha = W_2^\alpha - e^{-\beta(T_1+T_2)}$$

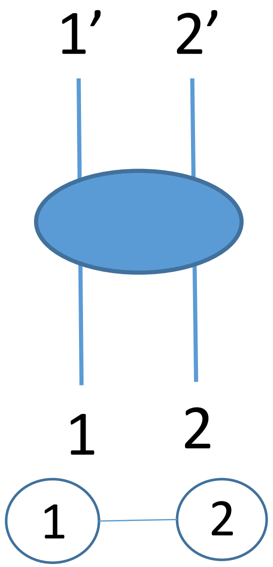
- <u>量子集团展开（续）：</u>

图表示：

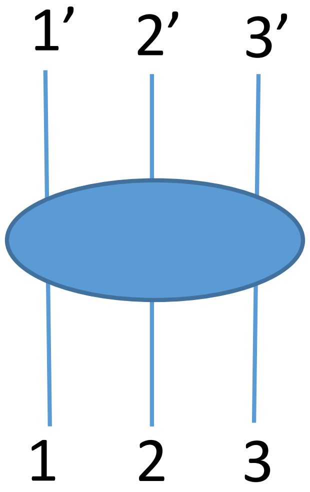
$$<1'|U_1^\alpha|1> =$$



$$<1',2'|U_2^\alpha|1,2> =$$

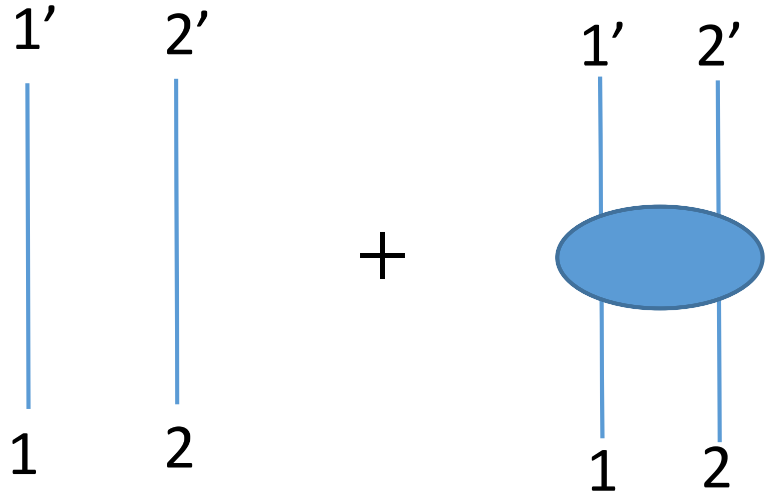


$$<1',2',3'|U_3^\alpha|1,2,3> =$$

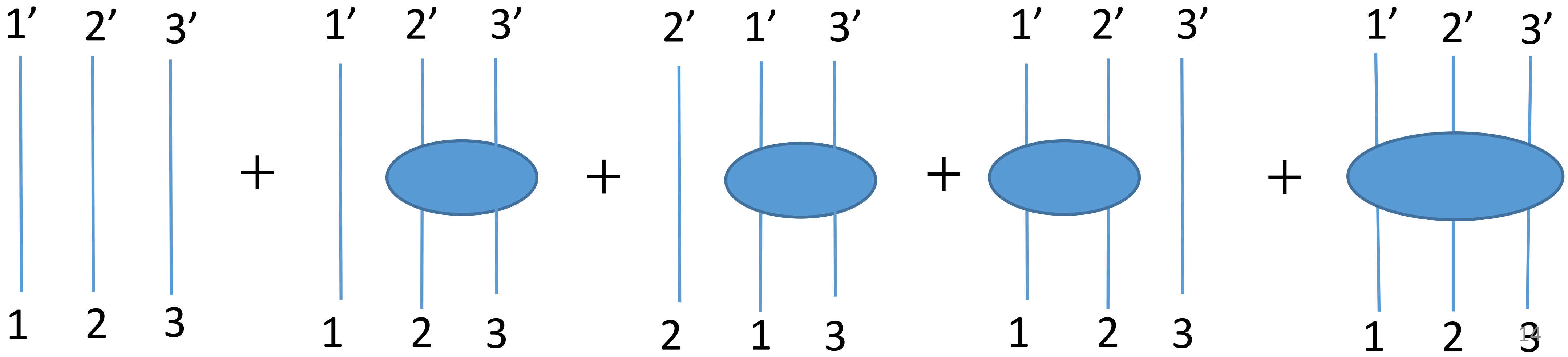


- <u>量子集团展开（续）:</u>

$$<1',2'|W_2^{\alpha}|1,2> \;=$$



$$<1',2',3'|W_3^{\alpha}|1,2,3>=$$



- <u>量子集团展开（续）:</u>

把 N个带标号的粒子分成不同的集团，其中 l 个粒子的集团有 m_l个， 则

$$N = \sum_l m_l l$$

一个有 l 个粒子的集团贡献一个因子

$$< i'_1, \dots, i'_l | U_l^\alpha | i_1, \dots, i_l >$$

于是

$$< 1', 2', \dots, N' | W_N^\alpha | 1,2, \dots, N >$$

$$= \sum \qquad \prod \qquad < i'_1, \dots, i'_l | U_l^\alpha | i_1, \dots, i_l >$$

↑ 对不同分法求和	↑ 对给定分法所有的集团求积

- 量子集团展开（续）:

不同的分法：1) 不同的结构 $\{m_l\} = \{m_1, m_2, \ldots, m_N\}$;

2) 给定结构的不同标号

$$\Rightarrow \quad \frac{N!}{\prod_l m_l!\,(l!)^{m_l}}$$ 种不同标法

由于

$$\int \prod_{s=1}^{l} d^3\vec{r}_{i_s} < i_1, \ldots, i_l | U_l^{\alpha} | i_1, \ldots, i_l >$$

$$= \int \prod_{i=1}^{l} d^3\vec{r}_i < 1, \ldots, l\, | U_l^{\alpha} | 1, \ldots, l \ > \equiv V l!\, b_l$$

$$\int \prod_{i=1}^{N} d^3\vec{r}_i \ \underset{\uparrow}{\prod} \quad < i_1, \ldots, i_l | U_l^{\alpha} | i_1, \ldots, i_l > \ = \prod_l (V l!\, b_l)^{m_l}$$

对所有的集团求积

- 量子集团展开（续）:

因此 $$Q_N^\alpha = \frac{1}{N!}\int \prod_{i=1}^{N} d^3\vec{r}_i < 1,2,\dots,N\,|W_N^\alpha|1,2,\dots,N >$$

$$= \frac{1}{N!}\sum_{\substack{\{m_l\}\\ \sum_l m_l l = N}} N! \prod_l \frac{(Vl!\,b_l)^{m_l}}{m_l!\,(l!)^{m_l}} = \sum_{\substack{\{m_l\}\\ \sum_l m_l l = N}} \prod_l \frac{(Vb_l)^{m_l}}{m_l!}$$

对粒子数 N 求和则不再受条件 $\sum_l m_l l = N$ 的约束

$$Q^\alpha = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N^\alpha = \prod_l \sum_{m_l} \frac{\left(Vb_l z^l\right)^{m_l}}{m_l!} = \prod_l e^{Vb_l z^l} = e^{V\sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l}$$

其中用到了 $z^N = \prod_l \left(z^l\right)^{m_l}$

- 量子集团展开（续）:

定理：对于 $\alpha = B, S, A$ 的三种统计法， 有状态方程

$$\frac{P}{kT} = \frac{1}{V}\ln Q^{\alpha} = \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l$$

$$\rho = z\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{P}{kT}\right) = \sum_{l=1}^{\infty} l b_l z^l$$

其中 $$b_l = \frac{1}{l!\,V}\int \prod_{i=1}^{l} d^3\vec{r}_i < 1, \dots, l\,|U_l^{\alpha}|1, \dots, l\ >$$

----- 求第 l个维里系数只需解 $(1,2, \dots, l)$体的量子力学问题。

- 简单应用:

1) 单个粒子

$$< 1'|U_1^{\alpha}|1 > = < 1'|W_1^{\alpha}|1 > = < 1'\left|e^{-\beta T_1}\right|1 >$$

其中 $T_1 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2$ 的本征函数为平面波：

$$< 1|\vec{K} > = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}_1}$$

相应的本征值为 $\frac{\hbar^2 K^2}{2m}$。

$$< 1'\left|e^{-\beta T_1}\right|1 > = \sum_{\vec{K}} e^{-\beta\frac{\hbar^2 K^2}{2m}} < 1'\left|\vec{K} >< \vec{K}\right|1 >$$

$$= \frac{1}{V}\sum_{\vec{K}} e^{-\beta\frac{\hbar^2 K^2}{2m}+i\vec{K}\cdot(\vec{r}_1'-\vec{r}_1)} = \int \frac{d^3\vec{K}}{(2\pi)^3} e^{-\beta\frac{\hbar^2 K^2}{2m}+i\vec{K}\cdot(\vec{r}_1'-\vec{r}_1)}$$

- <u>简单应用（续）:</u>

配平方

$$-\beta\frac{\hbar^2K^2}{2m}+i\vec{K}\cdot(\vec{r}_1'-\vec{r}_1)=-\frac{\beta\hbar^2}{2m}\left[\vec{K}-\frac{im}{\beta\hbar^2}(\vec{r}_1'-\vec{r}_1)\right]^2-\frac{m}{2\beta\hbar^2}(\vec{r}_1'-\vec{r}_1)^2$$

$$<1'|U_1^\alpha|1>=\int\frac{d^3\vec{K}}{(2\pi)^3}e^{-\beta\frac{\hbar^2K^2}{2m}+i\vec{K}\cdot(\vec{r}_1'-\vec{r}_1)}$$

$$=e^{-\frac{m}{2\beta\hbar^2}(\vec{r}_1'-\vec{r}_1)^2}\int\frac{d^3\vec{K}}{(2\pi)^3}e^{-\frac{\beta\hbar^2}{2m}\left[\vec{K}-\frac{im}{\beta\hbar^2}(\vec{r}_1'-\vec{r}_1)\right]^2}=\frac{1}{\lambda^3}e^{-\frac{\pi}{\lambda^2}(\vec{r}_1'-\vec{r}_1)^2}$$

其中 $\lambda=\sqrt{\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m}}$ 是热波长。

$$b_1^B=b_1^S=b_1^A=\frac{1}{1!\,V}\int d^3\vec{r}_1<1|U_1^\alpha|1>=\frac{1}{\lambda^3}$$

- 简单应用（续）：

2) 自由粒子气体：

$$H(N) = T_1 + T_2 + \cdots + T_N$$

Boltzmann 统计 $(\alpha = B)$

$$< 1', 2', \dots, N' \left| W_N^B \right| 1,2, \dots, N > = < 1' \left| U_1^B \right| 1 >< 2' \left| U_1^B \right| 2 > \cdots < N' \left| U_1^B \right| N >$$

$$\Rightarrow < 1', 2', \dots, l' \left| U_l^B \right| 1,2, \dots, l > = 0 \quad 当\ l \geq 2$$

$$b_2^B = b_3^B = \cdots = 0$$

Bose 或 Fermi 统计 $(\alpha = S, A)$

$$< 1' | U_1^\alpha | 1 > = < 1' | W_1^\alpha | 1 > = < 1' \left| W_1^B \right| 1 > = < 1' \left| U_1^B \right| 1 >$$

$$< 1', 2' | W_2^\alpha | 1,2 > = < 1', 2' \left| W_2^B \right| 1,2 > \pm < 2', 1' \left| W_2^B \right| 1,2 >$$

其中对 Bosons （Fermions）用 $+(-)$。

$$< 1', 2' | U_2^\alpha | 1,2 > = < 1', 2' | W_2^\alpha | 1,2 > - < 1' | W_1^\alpha | 1 >< 2' | W_1^\alpha | 2 >$$

$$= < 1', 2' \left| W_2^B \right| 1,2 > \pm < 2', 1' \left| W_2^B \right| 1,2 > - < 1' \left| W_1^B \right| 1 >< 2' \left| W_1^B \right| 2 >$$

- 简单应用（续）：

$$< 1', 2'|U_2^{\alpha}|1,2> = < 1', 2'\left|W_2^B\right|1,2> \pm < 2', 1'\left|W_2^B\right|1,2>$$

$$- < 1'\left|W_1^B\right|1 >< 2'\left|W_1^B\right|2 >$$

$$= < 1'\left|U_1^B\right|1 >< 2'\left|U_1^B\right|2 > \pm < 2'\left|U_1^B\right|1 >< 1'\left|U_1^B\right|2 >$$

$$- < 1'\left|U_1^B\right|1 >< 2'\left|U_1^B\right|2 >$$

$$= \pm < 2'\left|U_1^B\right|1 >< 1'\left|U_1^B\right|2 >$$

$$b_2^{\alpha} = \frac{1}{2!\,V}\int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 < 1, 2|U_2^{\alpha}|1,2 >$$

$$= \pm\frac{1}{2!\,V}\int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 < 2\left|U_1^B\right|1 >< 1\left|U_1^B\right|2 >$$

$$= \pm\frac{1}{2!\,V\lambda^6}\int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2\, e^{-\frac{\pi}{\lambda^2}\left[(\vec{r}_2-\vec{r}_1)^2+(\vec{r}_1-\vec{r}_2)^2\right]} = \pm\frac{1}{2^{5/2}\lambda^3} \equiv b_2^{\alpha(0)}$$

- 简单应用（续）:

量子统计带来的关联, 即使是自由粒子

$$< 1', 2', \ldots, l' \left| U_l^{S(A)} \right| 1, 2, \ldots, l > \neq 0$$

可以证明

$$b_l^\alpha = \pm \frac{(l-1)!}{l!\, V \lambda^{3l}} \langle 2 \left| U_1^B \right| 1 \rangle \langle 3 \left| U_1^B \right| 2 \rangle \ldots \langle l \left| U_1^B \right| l-1 \rangle \langle 1 \left| U_1^B \right| l \rangle$$

对于自由Bosons $\quad b_l^S = \frac{1}{l^{5/2} \lambda^3} \quad \Longrightarrow \quad \frac{P}{kT} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^{5/2}} z^l$

对于自由Fermions $\quad b_l^A = \frac{(-1)^{l-1}}{l^{5/2} \lambda^3} \Longrightarrow \frac{P}{kT} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l-1}}{l^{5/2}} z^l$

和以前结果一致。

- 有相互作用时的第二维里系数：

两体问题：

$$H(2) = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + u(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$$

本征值方程

$$H(2)\psi_i(1,2) = E_i\psi_i(1,2)$$

引入质心坐标和相对坐标

$$\vec{R} = \frac{1}{2}(\vec{r}_1 + \vec{r}_2) \qquad \vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$$

$$\psi_i(1,2) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{P}\cdot\vec{R}} \chi_n(\vec{r})$$

则有 $E_i = \frac{P^2}{4m} + \varepsilon_n$ 和

$$\left[-\frac{\hbar^2}{m}\nabla_r^2 + u(r)\right]\chi_n(\vec{r}) = \varepsilon_n\chi_n(\vec{r})$$

- 有相互作用时的第二维里系数（续）：

Boltzmann 统计（$\alpha = B$）

$$\left\langle 1'2'\middle|W_2^B\middle|1,2\right\rangle = \left\langle 1'\middle|U_1^B\middle|1\right\rangle\left\langle 2'\middle|U_1^B\middle|2\right\rangle + \left\langle 1'2'\middle|U_2^B\middle|1,2\right\rangle$$

Bose/Fermi 统计（$\alpha = S, A$）：

$$\langle 1'2'|W_2^\alpha|1,2\rangle = \left\langle 1'2'\middle|W_2^B\middle|1,2\right\rangle \pm \left\langle 2'1'\middle|W_2^B\middle|1,2\right\rangle$$

$$\langle 1'2'|U_2^\alpha|1,2\rangle = \langle 1'2'|W_2^\alpha|1,2\rangle - \langle 1'|U_1^\alpha|1\rangle\langle 2'|U_1^\alpha|2\rangle$$

$$= \pm\langle 2'|U_1^\alpha|1\rangle\langle 1'|U_1^\alpha|2\rangle + \langle 1'2'|\Delta U_2^\alpha|1,2\rangle$$

$$\langle 1'2'|\Delta U_2^\alpha|1,2\rangle \equiv \left\langle 1'2'\middle|U_2^B\middle|1,2\right\rangle \pm \left\langle 2'1'\middle|U_2^B\middle|1,2\right\rangle$$

$$= \left(\left\langle 1'2'\middle|W_2^B\middle|1,2\right\rangle - \left\langle 1'\middle|U_1^B\middle|1\right\rangle\left\langle 2'\middle|U_1^B\middle|2\right\rangle\right)$$

$$\pm\left(\left\langle 2'1'\middle|W_2^B\middle|1,2\right\rangle - \left\langle 2'\middle|U_1^B\middle|1\right\rangle\left\langle 1'\middle|U_1^B\middle|2\right\rangle\right)$$

$$\left\langle 1'\middle|U_1^B\middle|1\right\rangle\left\langle 2'\middle|U_1^B\middle|2\right\rangle = \left\langle 1'2'\middle|W_2^B\middle|1,2\right\rangle\Big|_{u=0} \equiv < 1', 2'\left|W_2^{B(0)}\right| 1,2 >$$

$$b_2^\alpha = b_2^{\alpha(0)} + \frac{1}{2!\,V}\int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 < 1, 2|\Delta U_2^\alpha|1,2 >$$

- 有相互作用时的第二维里系数（续）：

Beth-Uhlenbec 公式： *Huang, Sec 10.3*

两体波函数只有全对称($\alpha = S$)与全反对称($\alpha = A$)两种, 按定义

$$< 1,2|W_2^\alpha|1,2 > = 2!\sum_i e^{-\beta E_i^\alpha}|\psi_i^\alpha(1,2)|^2 = \frac{2}{V}\sum_{\vec{P}} e^{-\frac{\beta}{4m}P^2}\sum_n e^{-\beta\varepsilon_n}|\chi_n(\vec{r})|^2$$

$$= 2\int\frac{d^3\vec{P}}{(2\pi\hbar)^3}e^{-\frac{\beta}{4m}P^2}\sum_n e^{-\beta\varepsilon_n}|\chi_n(\vec{r})|^2 = \frac{2^{5/2}}{\lambda^3}\sum_n e^{-\beta\varepsilon_n}|\chi_n(\vec{r})|^2$$

其中α=S,A。对于无相互作用的两粒子，重复上述过程得

$$< 1,2\left|W_2^{\alpha(0)}\right|1,2 > = \frac{2^{5/2}}{\lambda^3}\sum_n e^{-\beta\varepsilon_n^{(0)}}\left|\chi_n^{(0)}(\vec{r})\right|^2$$

其中对应于$\chi_n^{(0)}(\vec{r})$ 的本征值问题为

$$-\frac{\hbar^2}{m}\nabla_r^2\chi_n^{(0)} = \varepsilon_n^{(0)}\chi_n^{(0)}$$

- 有相互作用时的第二维里系数（续）：

$$b_2^\alpha - b_2^{\alpha(0)} = \frac{1}{2!\,V}\int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \left[< 1,2|W_2^\alpha|1,2 > - < 1,2\left|W_2^{\alpha(0)}\right|1,2 >\right]$$

$$= \frac{1}{V}\int d^3\vec{R}\int d^3\vec{r}\,\frac{2^{\frac{3}{2}}}{\lambda^3}\sum_n \left[e^{-\beta\varepsilon_n}|\chi_n(\vec{r})|^2 - e^{-\beta\varepsilon_n^{(0)}}\left|\chi_n^{(0)}(\vec{r})\right|^2\right]$$

$$= \frac{2^{\frac{3}{2}}}{\lambda^3}\sum_n \left(e^{-\beta\varepsilon_n} - e^{-\beta\varepsilon_n^{(0)}}\right)$$

$\left\{\varepsilon_n^{(0)}\right\}$是连续能谱，而$\{\varepsilon_n\}$除了连续能谱外还可能有分立的束缚态。

$$\varepsilon_n^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{m}$$

$$\varepsilon_n = \begin{cases} \dfrac{\hbar^2 k^2}{m} & \text{散射态} \\ \varepsilon_B & \text{束缚态} \end{cases}$$

- 有相互作用时的第二维里系数（续）：

设区间$(k, k+dk)$ 的自由粒子态的数目为 $g^{(0)}(k)dk$

散射态的数目为 $g(k)dk$

$$b_2^{\alpha} - b_2^{\alpha(0)} = \frac{2^{\frac{3}{2}}}{\lambda^3}\sum_n \left(e^{-\beta\varepsilon_n} - e^{-\beta\varepsilon_n^{(0)}}\right)$$

$$= \frac{2^{\frac{3}{2}}}{\lambda^3}\left\{\sum_B e^{-\beta\varepsilon_B} + \int_0^{\infty} dk e^{-\frac{\beta}{m}\hbar^2k^2}\left[g(k) - g^{(0)}(k)\right]\right\}$$

- 有相互作用时的第二维里系数（续）：

球坐标系的波函数：

$$\chi_{kl\mu}(\vec{r}) = A_{kl\mu}\frac{u_{kl}(r)}{r}Y_{l\mu}(\theta,\phi)$$

$$\chi_{kl\mu}^{(0)}(\vec{r}) = A_{kl\mu}^{(0)}\frac{u_{kl}^{(0)}(r)}{r}Y_{l\mu}(\theta,\phi)$$

其中$l = 0(s\text{波}), 1(p\text{波}), 2(d\text{波}), \ldots; \mu = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l$。

$$\Longrightarrow \text{给定 } l \text{ 的简并度} = 2l + 1$$

交换两粒子坐标 $\Leftrightarrow\ \vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ 即

$$r \rightarrow r, \qquad \theta \rightarrow \pi - \theta, \qquad \phi \rightarrow \phi + \pi$$

$$Y_{l\mu}(\theta,\phi) \rightarrow Y_{l\mu}(\pi - \theta, \phi + \pi) = (-1)^l Y_{l\mu}(\theta,\phi)$$

对于自旋为零的粒子：

$$l = \begin{cases} 0, 2, 4, \ldots & \text{Bose 统计} \\ 1, 3, 5, \ldots & \text{Fermi统计} \end{cases}$$

- 有相互作用时的第二维里系数（续）：

连续谱径向波函数当 $r \to \infty$ 的渐近行为

散射态 $$u_{kl}(r) \to \sin\left[kr + \frac{l\pi}{2} + \delta_l(k)\right]$$

自由粒子态 $$u_{kl}^{(0)}(r) \to \sin\left(kr + \frac{l\pi}{2}\right)$$

其中 $\delta_l(k)$ 散射相移。

设边界条件

$$u_{kl}(R) = u_{kl}^{(0)}(R) = 0 \qquad R \to \infty$$

得

散射态 $$kR + \frac{l\pi}{2} + \delta_l(k) = n\pi$$

$n =$ 正整数

自由粒子态 $$kR + \frac{l\pi}{2} = n\pi$$

- 有相互作用时的第二维里系数（续）：

给定 l 的连续谱态密度

$$g_l(k) = (2l+1)\frac{\Delta n}{\Delta k} = \frac{2l+1}{\pi}\left[R + \frac{d\delta_l(k)}{dk}\right]$$

$$g_l^{(0)}(k) = (2l+1)\frac{\Delta n}{\Delta k} = \frac{2l+1}{\pi}R$$

$$g_l(k) - g_l^{(0)}(k) = \frac{2l+1}{\pi}\frac{d\delta_l(k)}{dk}$$

$$g(k) - g^{(0)}(k) = \sum_l{}'\left[g_l(k) - g_l^{(0)}(k)\right]$$

$$= \begin{cases} \dfrac{1}{\pi}\displaystyle\sum_{l=\text{even}}(2l+1)\frac{d\delta_l(k)}{dk} & \text{Bose 统计} \\ \dfrac{1}{\pi}\displaystyle\sum_{l=\text{odd}}(2l+1)\frac{d\delta_l(k)}{dk} & \text{Fermi 统计} \end{cases}$$

- 有相互作用时的第二维里系数（续）：

最后得到 Beth-Uhlenbeck 公式：

$$b_2^S - b_2^{S(0)} = \frac{2^{3/2}}{\lambda^3}\left[\sum_{\text{even } l} e^{-\beta\varepsilon_B} + \frac{1}{\pi}\sum_{\text{even } l}(2l+1)\int_0^\infty dk\, e^{-\frac{\beta}{m}\hbar^2k^2}\frac{d\delta_l}{dk}\right]$$

$$b_2^A - b_2^{A(0)} = \frac{2^{3/2}}{\lambda^3}\left[\sum_{\text{odd } l} e^{-\beta\varepsilon_B} + \frac{1}{\pi}\sum_{\text{odd } l}(2l+1)\int_0^\infty dk\, e^{-\frac{\beta}{m}\hbar^2k^2}\frac{d\delta_l}{dk}\right]$$

- 自旋非零的情况：

1）矩阵元 $< 1', 2', \ldots, N'|W_N^\alpha|, 2, \ldots, N >$ 和 $< 1', 2', \ldots, N'|W_N^\alpha|, 2, \ldots, N >$ 中的 $1, 2, \ldots, N$ 包括空间坐标**和自旋坐标**。

2）两体波函数包括轨道和自旋部分。Bose 统计或 Fermi 统计由同时交换空间和自旋坐标的对称或反对称性决定。所有的轨道角动量 l 都对第二维里系数有贡献。

- 有相互作用时的第二维里系数（续）：

例: 自旋− 1/2 的 Fermi 气体。

$$b_2^A - b_2^{A(0)} = \underset{\text{自旋三重态}}{\color{red}{3}} \times \frac{2^{3/2}}{\lambda^3}\left[\sum_{\text{odd } l} e^{-\beta\varepsilon_B} + \frac{1}{\pi}\sum_{\text{odd } l}(2l+1)\int_0^\infty dk\, e^{-\frac{\beta}{m}\hbar^2 k^2}\frac{d\delta_l}{dk}\right]$$

$$+\underset{\text{自旋单重态}}{1} \times \frac{2^{3/2}}{\lambda^3}\left[\sum_{\text{even } l} e^{-\beta\varepsilon_B} + \frac{1}{\pi}\sum_{\text{even } l}(2l+1)\int_0^\infty dk\, e^{-\frac{\beta}{m}\hbar^2 k^2}\frac{d\delta_l}{dk}\right]$$

- 硬球势：

$$u_{ij} = \begin{cases} \infty & r_{ij} \leq a \text{ (硬球直径)} \\ 0 & \mathrm{r_{ij}} > \mathrm{a} \end{cases}$$

状态方程 (Lee & Yang)

Bose 气体

$$\frac{P}{kT} = \frac{2J+1}{\lambda^3}\left\{g_{5/2}(z) - (2J+1)\left[g_{3/2}(z)\right]^2\frac{a}{\lambda} + O\left(\frac{a^2}{\lambda^2}\right)\right\}$$

Fermi 气体

$$\frac{P}{kT} = \frac{2J+1}{\lambda^3}\left\{-g_{5/2}(-z) - 2J\left[g_{3/2}(-z)\right]^2\frac{a}{\lambda} + O\left(\frac{a^2}{\lambda^2}\right)\right\}$$

其中 J 是粒子自旋。

- 硬球势（续）：

精确到 a^2/λ^2 的展开（Lee & Yang）：

Bose 气体

$$\frac{P}{kT}=\frac{2J+1}{\lambda^3}\left\{g_{5/2}(z)-(2J+1)\left[g_{3/2}(z)\right]^2\frac{a}{\lambda}+8(J+1)^2 g_{1/2}(z)\left[g_{3/2}(z)\right]^2\left(\frac{a}{\lambda}\right)^2\right.$$
$$\left.+8(J+1)\left(\frac{a}{\lambda}\right)^2 F(z)+O\left(\frac{a^3}{\lambda^3}\right)\right\}$$

Fermi 气体

$$\frac{P}{kT}=\frac{2J+1}{\lambda^3}\left\{-g_{\frac{5}{2}}(-z)-2J\left[g_{\frac{3}{2}}(-z)\right]^2\frac{a}{\lambda}-8J^2 g_{1/2}(-z)\left[g_{3/2}(-z)\right]^2\left(\frac{a}{\lambda}\right)^2\right.$$
$$\left.-8J\left(\frac{a}{\lambda}\right)^2 F(-z)+O\left(\frac{a^3}{\lambda^3}\right)\right\}$$

$$F(z)\equiv\sum_{r,s,t=1}^{\infty}\frac{z^{r+s+t}}{\sqrt{rst}(r+s)(r+t)}$$

习题 XII （6月1日交）

1。考虑硬球势

i）证明两体散射的 s 波的相移为

$$\delta_0(k) = -ka$$

其中a 为硬球直径。

ii）证明对于自旋为零的 Bose 气体

$$b_2 = \frac{1}{\lambda^3}\left[2^{-5/2} - \frac{2a}{\lambda} + O\left(\frac{a^5}{\lambda^5}\right)\right]$$

提示：对于硬球散射，轨道角动量为 l 的相移的低能行为是

$$\delta_l(k) \sim (ka)^{2l+1} .$$