

有相互作用的系统

呜哩天才琪露诺

华中科技大学物理学院

日期：2025 年 4 月 3 日

1 Mayer 集团展开

1.1 配分函数

对实际气体，分子间的相互作用不可忽略，系统的 Hamilton 量为

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} u_{ij} \quad (1)$$

其中 u_{ij} 仅依赖于两个分子之间的距离 r_{ij} . 系统的配分函数

$$\begin{aligned} Z_N(V, T) &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int \exp \left(-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \beta \sum_{i<j} u_{ij} \right) d^{3N} \mathbf{p} d^{3N} \mathbf{r} \\ &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int \exp \left(-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m} \right) d^{3N} \mathbf{p} \int \exp \left(-\beta \sum_{i<j} u_{ij} \right) d^{3N} \mathbf{r} \\ &= \frac{1}{N!\lambda^{3N}} Q_N(T, V) \end{aligned} \quad (2)$$

这里 $\lambda \equiv \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$. 我们还定义了系统的位形积分

$$Q_N(V, T) \equiv \int \exp \left(-\beta \sum_{i<j} u_{ij} \right) d^{3N} \mathbf{r} = \int \prod_{i<j} e^{-\beta u_{ij}} d^{3N} \mathbf{r} \quad (3)$$

定义 $f_{ij} = e^{-\beta u_{ij}} - 1$, 可以把位形积分展开为

$$\begin{aligned} Q_N(V, T) &= \int \prod_{i<j} (f_{ij} + 1) d^{3N} \mathbf{r} \\ &= \int d^3 \mathbf{r}_1 \cdots d^3 \mathbf{r}_N \left(1 + \sum f_{ij} + \sum f_{ij} f_{kl} + \cdots \right) \end{aligned} \quad (4)$$

考虑 8 粒子系统的位形积分，我们取其中的一项看

$$\int f_{12} f_{14} f_{67} d^{3 \times 8} \mathbf{r} = \int d^3 \mathbf{r}_3 \int d^3 \mathbf{r}_5 \int d^3 \mathbf{r}_8 \int f_{12} f_{14} d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 d^3 \mathbf{r}_4 \int f_{67} d^3 \mathbf{r}_6 d^3 \mathbf{r}_7$$

这个积分可以用图(1)表示. 被方括号括起来的圆圈和线段的集合称为集团，对应着积分的某个因子. 系统的每一种位形由若干集团组成，代表着位形积分中的某一项. 从图形上来看， N 粒子系统的一种位形就是 N 个圆圈，有若干线段连接其中的某些圆圈，如图(2)所示，这样的图形称为 N 粒子图. 我们用 $\alpha, \beta \dots$ 标记 N 粒子图中的线段，则 N 粒子图对应的积分为

$$\int f_\alpha f_\beta \dots d^{3N} \mathbf{r} \quad (5)$$

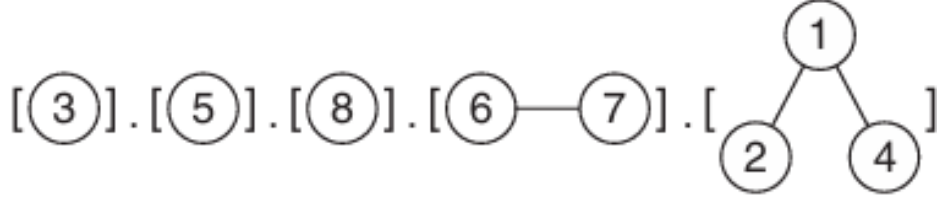


图 1: 位形及集团

配分函数 $Z_N(V, T)$ 就是所有可能的 N 粒子图对应的积分之和.

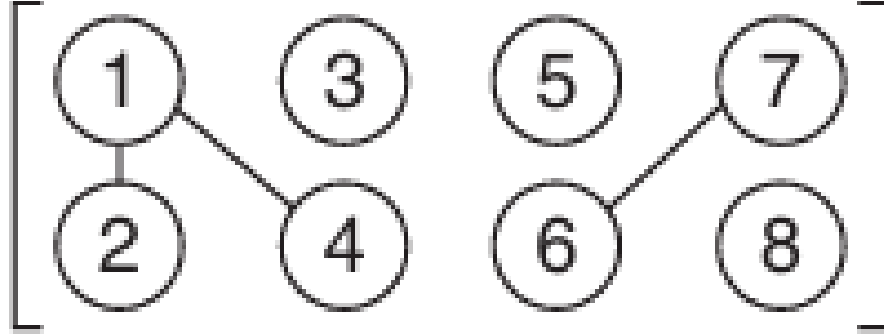


图 2: 8 粒子图

图由集团构成, l -集团的严格定义是一个 l 粒子图, 且其中的每一个点都直接或间接地与集团中其它所有点相连. 直观地看, 集团是连通的, 集团无法被分解为不相交的图之并.

定义集团积分

$$b_l(V, T) = \frac{1}{l! \lambda^{3(l-1)} V} \times \sum \text{l-clusters} \quad (6)$$

这里我们不再区别集团和它所对应的积分, 以后也将如此. 关于集团积分的重要性质是, 当容器体积 $V \rightarrow \infty$ 时, $b_l(V, T)$ 趋于一个不依赖于 V 的 $\tilde{b}(T)$. 要证明这一点, 简单起见, 我们考虑两个粒子的系统. 固定 1, 则

$$\iint f_{12} d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 = \int d^3 \mathbf{r}_1 \left(\int f_{12} d^3 \mathbf{r}_2 \right) \quad (7)$$

因为 f_{12} 随着 r_{12} 的增大迅速衰减为 0, 故除了接近器壁的一薄层内的 1 以外, $\int f_{12} d^3 \mathbf{r}_2$ 都会是与 V 无关的量, 记为 $A(T)$. 则 $\iint f_{12} d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 = A(T) \int d^3 \mathbf{r}_1 = A(T)V$, 这里的 V 与 $\frac{1}{V}$ 因子相互抵消, 故忽略接近器壁的一薄层内的 1 的影响, 则 b_l 不含 V , 而这种忽略在 $V \rightarrow \infty$ 时是完全可行的, 所以 $b_l(V, T) \rightarrow \tilde{b}(T)$.

作为例子, 我们来计算前三个集团积分

$$b_1 = \frac{1}{V} \int d^3 \mathbf{r}_1 = 1 \quad (8)$$

$$\begin{aligned}
b_2 &= \frac{1}{2\lambda^3 V} \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 f_{12} \\
&\approx \frac{1}{2\lambda^3 V} \int f_{12} d^3\mathbf{r}_{12} \\
&= \frac{2\pi}{\lambda^3} \int_0^\infty f(r) r^2 dr \\
&= \frac{2\pi}{\lambda^3} \int_0^\infty \left[e^{-\frac{u(r)}{k_B T}} - 1 \right] r^2 dr
\end{aligned} \tag{9}$$

$$\begin{aligned}
b_3 &= \frac{1}{6\lambda^6 V} \int (f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23} + f_{12}f_{23}f_{13}) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 d^3\mathbf{r}_3 \\
&\approx \frac{1}{6\lambda^6 V} \left[3V \iint f_{12}f_{13} d^3\mathbf{r}_{12} d^3\mathbf{r}_{13} + V \iint f_{12}f_{13}f_{23} d^3\mathbf{r}_{12} d^3\mathbf{r}_{13} \right] \\
&= 2b_2^2 + \frac{1}{6\lambda^6} \iint f_{12}f_{13}f_{23} d^3\mathbf{r}_{12} d^3\mathbf{r}_{13}
\end{aligned} \tag{10}$$

下面我们算出 $Q_N(V, T)$. N 粒子图包含 m_1 个 1-集团, m_2 个 2-集团 $\dots m_N$ 个 N -集团, 满足约束

$$\sum_{l=1}^N l m_l = N \tag{11}$$

但是 $\{m_l\}$ 并不能唯一地确定一个图, 我们只能写

$$Q_N(V, T) = \sum_{\{m_l\}} S_{\{m_l\}} \tag{12}$$

本质上来说, $\{m_l\}$ 会对应多种图的原因有如下两点

1. 有不同的方法将 N 个粒子分配给各个集团;
2. 粒子数相同的集团可以有不同的结构 (比如 3-集团有 4 种结构) .

对于第一点, 会产生因子

$$\frac{N!}{(1!)^{m_1} (2!)^{m_2} \dots (N!)^{m_N}} = \frac{N!}{\prod_l (l!)^{m_l}} \tag{13}$$

若不考虑第二点, 即假定粒子数相同的集团只有一种结构, 则

$$S_{\{m_l\}} = \frac{N!}{\prod_l (l!)^{m_l} \prod_l m_l!} \prod_l (l \text{ cluster})^{m_l} = N! \prod_l \frac{(l \text{ cluster})^{m_l}}{(l!)^{m_l} m_l!} \tag{14}$$

其中修正因子 $\prod_l \frac{1}{m_l!}$ 出现的原因是, 把两个粒子数相同的集团中的粒子尽数交换, 仍应看作相同的图. 当考虑第二点时, 应当把 “ l 集团” 换成 “所有可能 l 集团的和”, 根据(6), 这就是 $l! \lambda^{3(l-1)} V b_l(V, T)$. 故

$$S_{\{m_l\}} = \prod_l \frac{[b_l \lambda^{3(l-1)} V]^{m_l} N!}{m_l!} \tag{15}$$

从而算出位形积分

$$Q_N(V, T) = \left[\sum_{\{m_l\}} \prod_l \left(\frac{b_l V}{\lambda^3} \right)^{m_l} \frac{1}{m_l!} \right] N! \lambda^{3N} \tag{16}$$

配分函数

$$Z_N(V, T) = \sum_{\{m_l\}} \prod_{l=1}^N \left(\frac{b_l V}{\lambda^3} \right)^{m_l} \frac{1}{m_l!} \tag{17}$$

配分函数的形式仍不够简洁，我们计算巨配分函数

$$\begin{aligned}
\Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(V, T) \\
&= \sum_{N=0}^{\infty} \prod_l (z^l)^{m_l} Z_N(V, T) \\
&= \sum_{m_1 \dots m_N=0}^{\infty} \prod_{l=1}^{\infty} \left(b_l z^l \frac{V}{\lambda^3} \right)^{m_l} \frac{1}{m!} \\
&= \prod_{l=1}^{\infty} \sum_{m_l=0}^{\infty} \left(b_l z^l \frac{V}{\lambda^3} \right)^{m_l} \frac{1}{m!} \\
&= \prod_{l=1}^{\infty} \exp \left(b_l z^l \frac{V}{\lambda^3} \right) \\
&= \exp \left(\sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l \frac{V}{\lambda^3} \right)
\end{aligned} \tag{18}$$

故

$$\ln \Xi = \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l \frac{V}{\lambda^3} \tag{19}$$

1.2 物态方程，Virial 系数

下面我们来导出实际气体的物态方程. 首先

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{b_l z^l}{\lambda^3} \tag{20}$$

其次

$$n = -\frac{1}{V} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{b_l l z^l}{\lambda^3} \tag{21}$$

于是有

$$z \frac{d}{dz} \left(\frac{p}{k_B T} \right) = n \tag{22}$$

令

$$x = n \lambda^3 = \sum_{l=1}^{\infty} l b_l z^l \tag{23}$$

并设 $z = \frac{x}{e^{\phi(x)}}$ ，则

$$n = z \frac{d}{dz} \left(\frac{p}{k_B T} \right) = \frac{x}{e^{\phi(x)}} \frac{d}{(1-x\phi')e^{-\phi} dx} \left(\frac{p}{k_B T} \right) = \frac{x d}{(1-x\phi') dx} \left(\frac{p}{k_B T} \right) \tag{24}$$

设

$$\phi(x) = \sum_{k=1}^{\infty} \beta_k x^k \tag{25}$$

则

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dx} \left(\frac{p}{k_B T} \right) &= \frac{1 - x\phi'}{x} n \\
&= \frac{1 - \sum_{k=1}^{\infty} k\beta_k x^k}{x} n \\
&= \left(1 - \sum_{k=1}^{\infty} k\beta_k x^k \right) \frac{1}{\lambda^3}
\end{aligned} \tag{26}$$

所以

$$\begin{aligned}
\frac{p}{nk_B T} &= \frac{1}{n\lambda^3} \int \left(1 - \sum_{k=1}^{\infty} k\beta_k x^k \right) dx \\
&= \frac{1}{n\lambda^3} \left(x - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k}{k+1} \beta_k x^{k+1} \right) \\
&= 1 - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k}{k+1} \beta_k x^k \\
&\equiv 1 + \sum_{k=1}^{\infty} a_{k+1} x^k
\end{aligned} \tag{27}$$

其中 a_k 称为 Virial 系数.

下面我们导出 β_l 和 b_l 的关系. 根据复变函数中导出的 Laplace 反演公式

$$x(z) = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{z^j}{j!} \left[\frac{d^{j-1}}{d\xi^{j-1}} \exp \left(j \sum_{k=1}^{\infty} \beta_k \xi^k \right) \right]_{\xi=0} = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{z^j}{j!} \left[\frac{d^{j-1}}{d\xi^{j-1}} \prod_{k=1}^{\infty} \exp(j\beta_k \xi^k) \right]_{\xi=0} \tag{28}$$

与(23)比对可得

$$b_j = \frac{1}{j^2} \left\{ \text{the coefficient of } \xi^{j-1} \text{ in the Taylor series of } \prod_{k=1}^{\infty} \exp(j\beta_k \xi^k) \text{ at } \xi = 0 \right\} \tag{29}$$

而 $\prod_{k=1}^{\infty} \exp(j\beta_k \xi^k)$ 的 Taylor 展开式为

$$\prod_{k=1}^{\infty} \exp(j\beta_k \xi^k) = \prod_{k=1}^{\infty} \sum_{m_k=1}^{\infty} \frac{(j\beta_k \xi^k)^{m_k}}{m_k!} = \sum_{\{m_k\}} \prod_k \frac{(j\beta_k \xi^k)^{m_k}}{m_k!} \tag{30}$$

其 $j-1$ 阶系数为

$$\sum_{\{m_k\}}' \prod_{k=1}^{j-1} \frac{(j\beta_k)^{m_k}}{m_k!} \tag{31}$$

满足约束 $\sum_{k=1}^{j-1} k m_k = j-1$ 故

$$b_j = \frac{1}{j^2} \sum_{\{m_k\}}' \prod_{k=1}^{j-1} \frac{(j\beta_k)^{m_k}}{m_k!} \tag{32}$$

由此可以获得 β_k 作为 b_l 函数的形式

$$\begin{aligned}
\beta_1 &= 2b_2 \\
\beta_2 &= 3(b_3 - 2b_2^2) \\
\beta_3 &= 4 \left(b_4 - 6b_2 b_3 + \frac{20}{3} b_2^3 \right) \\
&\dots
\end{aligned} \tag{33}$$

从而

$$\begin{aligned}
a_1 &= 1 \\
a_2 &= -b_2 = -\frac{2\pi}{\lambda^3} \int_0^\infty \left(e^{-\frac{u}{k_B T}} - 1 \right) r^2 dr \\
a_3 &= 4b_2^2 - 2b_3 = -\int_0^\infty \int_0^\infty f_{12} f_{13} f_{23} d^3 r_{12} d^3 r_{13} \\
&\dots
\end{aligned} \tag{34}$$

1.3 Virial 系数的计算

对分子间相互作用势能有半经验的 Lennard-Jones 公式

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \tag{35}$$

在小距离处我们用刚球势代替 Lennard-Jones 公式的推斥势，即

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & r < r_0 \\ -u_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6, & r > r_0 \end{cases} \tag{36}$$

代入(34)可得

$$\begin{aligned}
a_2 &= \frac{2\pi}{\lambda^3} \left\{ \int_0^{r_0} r^2 dr + \int_{r_0}^\infty \left[1 - \exp \left\{ \frac{u_0}{k_B T} \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right\} \right] dr \right\} \\
&\approx \frac{2\pi r_0^3}{3\lambda^3} \left(1 - \frac{u_0}{k_B T} \right)
\end{aligned} \tag{37}$$

2 量子力学系统的集团展开

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 Hamilton 算符可写为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i<j} u(r_{ij}). \tag{38}$$

正则系综配分函数为

$$Z_N(V, T) = \text{Tr} e^{-\beta H} = \int d^3N r \sum_{\alpha} \psi_{\alpha}^*(1, \dots, N) e^{-\beta H} \psi_{\alpha}(1, \dots, N) \tag{39}$$

这里 $(1, \dots, N) \equiv (r_1, \dots, r_N)$. 与经典情形相似，我们可以定义

$$W_N(1, \dots, N) \equiv N! \lambda^{3N} \sum_{\alpha} \psi_{\alpha}^*(1, \dots, N) e^{-\beta H} \psi_{\alpha}(1, \dots, N) \tag{40}$$

有

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int d^3N r W_N(1, \dots, N) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \text{Tr}(W_N) \tag{41}$$

其中算符 W_N 的对角元定义为

$$W_N \equiv N! \lambda^{3N} \sum_{\alpha} \psi_{\alpha}^*(1', \dots, N') e^{-\beta H} \psi_{\alpha}(1, \dots, N) \tag{42}$$

容易验证， $W_N(1, \dots, N)$ 是它的宗量的对称函数，且在波函数的么正变换下不变. 只有一个自由粒子时，由 $\psi_{\alpha}(1) = \psi_{\alpha}(r_1) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{\frac{i\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{r}_1}{\hbar}}$ ，代入即可发现 $W_1(1) = 1$. 此外

$$\langle 1' | W_1 | 1 \rangle = \exp \left[-\frac{\pi(r_1 - r_1')^2}{\lambda^2} \right] \tag{43}$$

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, 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. 一般地, 我们可以记

$$\begin{aligned} W_1(1) &= U_1(1) = 1 \\ W_2(1, 2) &= U_1(1)U_1(2) + U_2(1, 2) \\ &\dots \end{aligned} \quad (44)$$

其中 $U_i(1, \dots, l)$ 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 $U_l(\dots)$, 我们类似有

$$\sum_{l=1}^{\infty} l m_l = N \quad (45)$$

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

$$b_l = \frac{1}{l! \lambda^{3l-3V}} \int \dots \int d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \dots d^3 \mathbf{r}_l U_l(1, 2, \dots, l) \quad (46)$$

通过同样的步骤, 我们可得到配分函数, 与经典情况相同.

3 关联与散射

空间关联函数的定义建立在 n 粒子密度的基础之上. 单体数密度由如下平均量定义

$$n_1(\mathbf{r}) = \left\langle \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle. \quad (47)$$

这其实就是位置 \mathbf{r} 处找到一个粒子的概率密度. 如果系统是平移不变的, 则单体密度就是粒子数密度. 单体密度对体积 V 的空间积分给出体积中的平均粒子数

$$\int n_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \langle N \rangle \quad (48)$$

二体数密度定义为

$$n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \right\rangle \quad (49)$$

这就是位置 \mathbf{r} 处找到一个粒子, 在位置 \mathbf{r}' 处找到另一个粒子的概率密度. 在稀薄的经典气体中, 只有粒子非常接近时才有相互作用, 因此, 发现两个不同粒子在两个不同位置的概率, 只是发现各单个粒子概率的乘积, 即当 $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty$ 时, 有 $n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rightarrow n_1(\mathbf{r})n_1(\mathbf{r}')$. 二体密度对体积 V 的空间积分给出

$$\int n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle \quad (50)$$

如果系统具有平移不变性和旋转不变性, 则单体密度与位置无关, 而二体密度只依赖于 \mathbf{r} 和 \mathbf{r}' 间距的大小. 这使我们能够定义对关联函数 $g(r)$

$$n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n^2 g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \quad (51)$$

经典理想气体的对关联函数就是 1. 在三维空间中, 取定一个粒子的位置为原点 O , 则在半径为 r , 厚度为 dr 的小球壳内发现另一个粒子的概率即为 $4\pi r^2 g(r) dr$.

我们定性考虑刚球势

$$u(r) = \begin{cases} 0, & r > D \\ \infty, & r < D \end{cases} \quad (52)$$

对应的对关联函数. 其平衡位形如(3)所示. 液体分子倾向于形成集团, 但是刚球模型中粒子的间距又不能小于 D . 所以 $g(r)$ 对 $r < D$ 为零, 而在 $r \sim D$ 时又大于 1. 当 r 进一步增大时, 积聚在 $r \sim D$ 附近的这一层粒子

的排斥作用又使粒子出现在 r 处的概率降低. 而图(3)中外面一个虚线圆圈处又可以堆积一层粒子, 使得那里粒子出现的概率增大. 依次类推, 随着距离增大, $g(r)$ 一边振荡一边衰减, 最终收敛于 1. 这是稠密液体的典型行为, 称为短程序. 总体上

$$g(r) \sim 1 + \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right) \quad (53)$$

其中 ξ 称为关联长度.

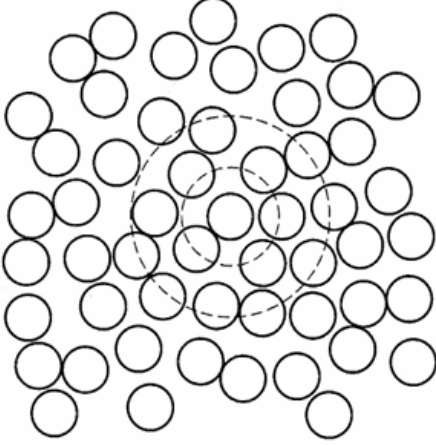


图 3: 硬碟模型的平衡位形

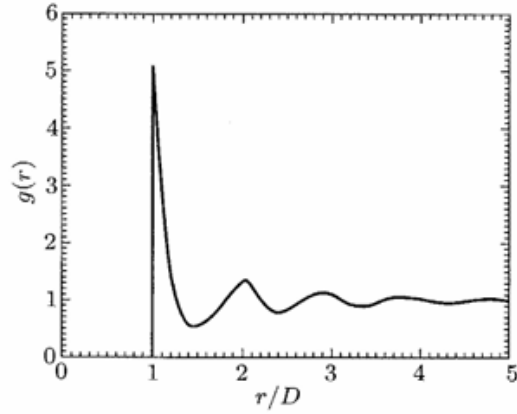


图 4: 刚球模型的对关联函数图像

对关联函数可用来直接计算流体中的压强. 对于势能能够写成对势求和形式

$$U_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i < j} u(r_{ij}) \quad (54)$$

的经典流体, 在正则系综里

$$P = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \right)_{T, N} \quad (55)$$

其中 Z_N 为构形配分函数

$$Z_N = \frac{1}{N!} \int d^N \mathbf{r} \exp \left[-\beta \sum_{i < j} u(r_{ij}) \right] \quad (56)$$

对体积 V 的 d 维积分可用一组标度化变量

$$s_i = V^{-\frac{1}{d}} r_i \quad (57)$$

来重写, 因此标度化积分的范围遍及单位体积:

$$Z_N = \frac{V^N}{N!} \int d^N \mathbf{s} \exp \left[-\beta \sum_{i < j} u(V^{1/d} s_{ij}) \right] \quad (58)$$

于是有

$$P = nkT \left[1 - \frac{n}{2dkT} \int \frac{du}{dr} r g(r) d\mathbf{r} \right] \quad (59)$$

此式被称作 Virial 物态方程, 若要从对关联函数的近似表达式确定压强, 便可使用这个方程. 对于刚球的情形,

非连续势导致了压强是由接触对关联函数来确定的. 在一、二、三维情形, 硬球压强为

$$\frac{p_{\text{刚球}}}{nkT} = \begin{cases} 1 + \eta g(D^+) & \eta = nD \quad d = 1 \\ 1 + 2\eta g(D^+) & \eta = \frac{\pi}{4}nD^2 \quad d = 2 \\ 1 + 4\eta g(D^+) & \eta = \frac{\pi}{6}nD^3 \quad d = 3 \end{cases} \quad (60)$$

4 稀薄等离子体的 Debye-Hückel 理论

等离子体是由电离子的、带有正负电荷的粒子组成的流体, 整个系统仍然呈现电中性. 由于正负粒子之间的库仑相互作用是长程的, 因此之前讨论的计算方法不能直接应用. 我们研究稀薄的等离子体, 其各个粒子之间的相互作用势能 $(ze)^2 n^{\frac{1}{3}}$ 远小于要比每个粒子的平均动能 $k_B T$, 即

$$n \ll \left(\frac{k_B T}{z^2 e^2} \right)^3 \quad (61)$$

假定第 i 种离子的平均数密度和电荷数分别为 n_{i0} 和 z_i , 则系统由于静电相互作用获得的能量 U 可以写成

$$U = \frac{V}{2} \sum_i e z_i n_{i0} \phi_i \quad (62)$$

这里我们初步采用了平均场的思想, ϕ_i 是某一个第 i 种离子所感受到的、由于其他离子所产生的平均静电势. 在平衡的均匀等离子体中, 这个静电势是一个与位置和时间无关的常量. 要算出 ϕ_i , 我们考虑一个特定的离子周围的离子分布. 如果我们用 n_i 表示距离我们选定的离子为 r 处的第 i 种离子的数密度, 那么

$$n_i(r) = n_{i0} \exp\left(-\frac{z_i e \phi(r)}{k_B T}\right) \approx n_{i0} - \frac{n_{i0} e^2}{k_B T} \phi(r) \quad (63)$$

其中 $\phi(r)$ 是距离我们选定的离子为 r 处的静电势. 另一方面, 静电势 $\phi(r)$ 与产生的电荷密度的关系是

$$\nabla^2 \phi = -4\pi e \sum_i z_i n_i(r) \quad (64)$$

利用电中性条件 $\sum_i z_i n_{i0} = 0$. 我们得到

$$\nabla^2 \phi - \kappa^2 \phi = 0 \quad (65)$$

$$\xi_D^{-2} = \kappa^{-2} = \frac{k_B T}{4\pi e^2 \sum_i n_{i0} z_i^2} \quad (66)$$

参数 $\xi_D \equiv \frac{1}{\kappa}$ 具有长度的量纲, 被称为 Debye 屏蔽长度. 如果我们选定的离子的电荷数为 z_i , 这个方程的解具有如下形式

$$\phi(r) = e z_i \frac{e^{-\kappa r}}{r}. \quad (67)$$

在 $r \rightarrow 0$ 时, 静电势具有标准的 Coulomb 形式. 当距离增加时, 由于其它离子的极化所产生的屏蔽作用, 使得静电势变成一个屏蔽了的 Coulomb 势, 而屏蔽的特征距离就是上面引入的 Debye 屏蔽长度 ξ_D . 将分子上的指数展开, 得到

$$\phi(r) = \frac{e z_i}{r} - e z_i \kappa + \dots \quad (68)$$

第一项是我们指定的离子本身产生的 Coulomb 势, 第二项是其他离子在我们所指定的离子位置处的静电势. 这正是我们要求的 ϕ_i . 于是

$$U = -e^2 \sqrt{\frac{\pi}{V k_B T}} \left(\sum_i N_i z_i^2 \right)^{3/2} \quad (69)$$

其中 $N_i = n_{i0} V$ 为第 i 种离子的总粒子数.

可以算出自由能

$$F = F_{\text{id}} - \frac{2e^3}{3} \sqrt{\frac{\pi}{V k_B T}} \left(\sum_i N_i z_i^2 \right)^{3/2} \quad (70)$$

从而得到系统的状态方程

$$p = \frac{N k_B T}{V} - \frac{e^3}{3V^{3/2}} \sqrt{\frac{\pi}{k_B T}} \left(\sum_i N_i z_i^2 \right)^{3/2}. \quad (71)$$

这不是 Virial 展开的形式. 其原因就是粒子之间的相互作用是长程的 Coulomb 相互作用.

5 量子场方法

5.1 二次量子化

我们引入湮灭算子 $\psi(\mathbf{r})$ 和产生算子 $\psi^\dagger(\mathbf{r})$. 它们分别表示在 \mathbf{r} 处消灭或产生一个粒子, 具体原因我们之后再说明. Bose 子不服从 Pauli 不相容原理, 故在任意点处可以产生任意多的 Bose 子, 于是

$$[\psi(\mathbf{r}), \psi^\dagger(\mathbf{r}')] = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (72)$$

$$[\psi(\mathbf{r}), \psi(\mathbf{r}')] = [\psi^\dagger(\mathbf{r}), \psi^\dagger(\mathbf{r}')] = 0 \quad (73)$$

对 Fermi 子, 在同一点处至多可以产生一个 Fermi 子, 故 $\psi(\mathbf{r})\psi^\dagger(\mathbf{r})$ 与 $\psi^\dagger(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$ 中必有一个是 0, 一个是 1. 另外, $\psi(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \psi^\dagger(\mathbf{r})\psi^\dagger(\mathbf{r}) = 0$. 故 Fermi 子产生湮灭算子的对易关系为

$$\{\psi(\mathbf{r}), \psi^\dagger(\mathbf{r}')\} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (74)$$

$$\{\psi(\mathbf{r}), \psi(\mathbf{r}')\} = \{\psi^\dagger(\mathbf{r}), \psi^\dagger(\mathbf{r}')\} = 0 \quad (75)$$

定义粒子数算子

$$N = \int d^3\mathbf{r} \psi^\dagger(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \quad (76)$$

和 Hamilton 算子

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \int d^3\mathbf{r} \psi^\dagger(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \psi^\dagger(\mathbf{r}_1) \psi^\dagger(\mathbf{r}_2) u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi(\mathbf{r}_2) \psi(\mathbf{r}_1) \quad (77)$$

第一项和第二项分别为动能项和势能项. 容易验证

$$[N, H] = 0 \quad (78)$$

故粒子数算子和 Hamilton 算子有共同的本征矢, 记作 $|\psi_{NE}\rangle$. 定义真空态 $|0\rangle$ 满足

$$N|0\rangle = 0 \quad (79)$$

$$H|0\rangle = 0$$

可以验证

$$[\psi(\mathbf{r}), N] = \psi(\mathbf{r}) \quad (80)$$

$$[\psi^\dagger(\mathbf{r}), N] = -\psi^\dagger(\mathbf{r})$$

从而

$$\begin{aligned} N\psi(\mathbf{r})|\psi_{NE}\rangle &= (N-1)\psi(\mathbf{r})|\psi_{NE}\rangle \\ N\psi^\dagger(\mathbf{r})|\psi_{NE}\rangle &= (N+1)\psi^\dagger(\mathbf{r})|\psi_{NE}\rangle \end{aligned} \quad (81)$$

对真空态则有 $\psi|0\rangle = 0$.

很显然, 把湮灭算符连续地作用在 $|\psi_{NE}\rangle$ 上必然会得到真空态

$$\psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2)\cdots\psi(\mathbf{r}_N)|\psi_{NE}\rangle = |0\rangle \quad (82)$$

我们定义

$$\psi_{NE}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) = (N!)^{-\frac{1}{2}} \langle 0 | \psi(\mathbf{r}_1) \cdots \psi(\mathbf{r}_N) | \psi_{NE} \rangle \quad (83)$$

要明确这个函数的物理意义, 我们考察以下三点. 首先, ψ_{NE} 的对称性与 Bose 子/Fermi 子的对称性一致. 第二,

$$\begin{aligned} & \int d^3\mathbf{r} \psi_{NE}^*(\mathbf{r}) \psi_{NE}(\mathbf{r}) \\ &= (N!)^{-1} \int d^3\mathbf{r} \langle \psi_{NE} | \psi^\dagger(\mathbf{r}_N) \cdots \psi^\dagger(\mathbf{r}_1) | 0 \rangle \langle 0 | \psi(\mathbf{r}_1) \cdots \psi(\mathbf{r}_N) | \psi_{NE} \rangle \\ &= (N!)^{-1} \int d^3\mathbf{r} \langle \psi_{NE} | \psi^\dagger(\mathbf{r}_N) \cdots \psi^\dagger(\mathbf{r}_1) \psi(\mathbf{r}_1) \cdots \psi(\mathbf{r}_N) | \psi_{NE} \rangle \\ &= (N!)^{-1} \langle \psi_{NE} | N(N-1) \cdots 1 | \psi_{NE} \rangle \\ &= (N!)^{-1} (N!) \\ &= 1 \end{aligned} \quad (84)$$

最后, 容易验证

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i<j} u_{ij} \right) \psi_{NE} = E \psi_{NE} \quad (85)$$

这正是 N 粒子系统的 Schödinger 方程. 于是, 我们断言, ψ_{NE} 就是系统能量为 E 时 N 个粒子分别出现在 $\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N$ 的概幅.

设 $u_\alpha(\mathbf{r})$ 是本征态 $|\alpha\rangle$ 的波函数, 把产生和湮灭算符展开

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} a_{\alpha} u_{\alpha}(\mathbf{r}), \quad \psi^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} a_{\alpha}^\dagger u_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \quad (86)$$

其中

$$a_{\alpha} = \int d^3\mathbf{r} \psi(\mathbf{r}) u_{\alpha}^*(\mathbf{r}), \quad a_{\alpha}^\dagger = \int d^3\mathbf{r} \psi^\dagger(\mathbf{r}) u_{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (87)$$

代入产生湮灭算符的对易关系, 并由 $\sum_{\alpha} u_{\alpha}(\mathbf{r}) u_{\alpha}^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ 得

$$[a_{\alpha}, a_{\beta}^\dagger] = \delta_{\alpha\beta}, \quad [a_{\alpha}, a_{\beta}] = [a_{\alpha}^\dagger, a_{\beta}^\dagger] = 0 \quad \text{for Bosons} \quad (88)$$

$$\{a_{\alpha}, a_{\beta}^\dagger\} = \delta_{\alpha\beta}, \quad \{a_{\alpha}, a_{\beta}\} = \{a_{\alpha}^\dagger, a_{\beta}^\dagger\} = 0 \quad \text{for Fermions} \quad (89)$$

故对于 Fermi 子, 有 $a_{\alpha} a_{\alpha}^\dagger = a_{\alpha}^\dagger a_{\alpha} = 0$, 这是 Pauli 不相容原理带来的.

粒子数算子可以展开为

$$\hat{N} = \int d^3\mathbf{r} \sum_{\alpha, \beta} a_{\alpha}^\dagger a_{\beta} u_{\alpha}(\mathbf{r}) u_{\beta}^*(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha, \beta} a_{\alpha}^\dagger a_{\beta} \delta_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha} a_{\alpha}^\dagger a_{\alpha} \quad (90)$$

定义 $\hat{N}_{\alpha} = a_{\alpha}^\dagger a_{\alpha}$ 为态 $|\alpha\rangle$ 上的粒子数算符, 容易验证

$$[\hat{N}_{\alpha}, \hat{N}_{\beta}] = 0 \quad (91)$$

故 $\hat{N}_{\alpha}, \hat{N}_{\beta}, \cdots$ 有共同本征态

$$|\phi_{\lambda}\rangle = |n_0, n_1, \dots, n_{\lambda}\rangle \quad (92)$$

则 $\hat{N}_{\alpha} |\phi_{\lambda}\rangle = n_{\alpha} |\phi_{\lambda}\rangle$ 其中 n_{α} 表示态 α 的占据数, 则当 $n_{\alpha} = 0$ 时, $\hat{N}_{\alpha} |\phi_{\lambda}\rangle = 0$. 我们用 $|\phi_0\rangle$ 表示所有态上的粒子数都为 0 的状态, 称为真空态.

态的产生湮灭算符与态的占有数算符的对易关系为

$$[a_\alpha, \hat{N}_\alpha] = a_\alpha, \quad [a_\alpha^\dagger, \hat{N}_\alpha] = -a_\alpha^\dagger \quad (93)$$

得

$$\begin{aligned} \hat{N}_\alpha a_\alpha |\phi_\lambda\rangle &= (n_\alpha - 1) a_\alpha |\phi_\lambda\rangle \\ \hat{N}_\alpha a_\alpha^\dagger |\phi_\lambda\rangle &= (n_\alpha + 1) a_\alpha^\dagger |\phi_\lambda\rangle \end{aligned} \quad (94)$$

设

$$\begin{aligned} a_\alpha |n_0, \dots, n_\alpha, \dots\rangle &= A(n_\alpha) |n_0, \dots, n_\alpha - 1, \dots\rangle \\ a_\alpha^\dagger |n_0, \dots, n_\alpha, \dots\rangle &= B(n_\alpha) |n_0, \dots, n_\alpha + 1, \dots\rangle \end{aligned} \quad (95)$$

对于 Boson 子, 通过左乘 $\langle n_0, \dots, n_\alpha, \dots | a_\alpha^\dagger$ 得

$$\begin{aligned} A^*(n_\alpha) A(n_\alpha) &= \langle n_0, \dots, n_\alpha, \dots | a_\alpha^\dagger a_\alpha | n_0, \dots, n_\alpha, \dots \rangle \\ &= \langle n_0, \dots, n_\alpha, \dots | \hat{N}_\alpha | n_0, \dots, n_\alpha, \dots \rangle \\ &= n_\alpha \langle n_0, \dots, n_\alpha, \dots | n_0, \dots, n_\alpha, \dots \rangle \\ &= n_\alpha \end{aligned} \quad (96)$$

所以 $A(n_\alpha) = \sqrt{n_\alpha}$ 同理 $B(n_\alpha) = \sqrt{n_\alpha + 1}$. 把 $|\phi_n\rangle$ 看成产生算符连续作用在真空态上, 有

$$|\phi_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_0! n_1! \dots n_\alpha! \dots}} (a_0^\dagger)^{n_0} \dots (a_\alpha^\dagger)^{n_\alpha} \dots |\phi_0\rangle \quad (97)$$

对于 Fermi 子, 因为算符反对易, (97) 中算符 a^\dagger 作用的先后顺序会给结果带来 ± 1 的相位不确定性. 为消除不确定性, 我们规定算子像 (97) 那样按指标上升的顺序排列. 其次, 乘积 $a_\alpha^\dagger a_\alpha^\dagger = 0$, 故 n_α 不能超过 1 . N_α 的本征值非 0 即 1, 从而因子 $\frac{1}{\sqrt{n_0! n_1! \dots n_\alpha! \dots}}$ 也为 1.

5.2 非理想气体的低温行为

场的 Hamilton 量为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\alpha, \beta} \langle \alpha | \nabla^2 | \beta \rangle a_\alpha^\dagger a_\beta + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \beta \gamma \lambda} \langle \alpha \beta | u | \gamma \lambda \rangle a_\alpha^\dagger a_\beta^\dagger a_\gamma a_\lambda \quad (98)$$

我们取各态为动量本征态, 则

$$\langle \alpha | \nabla^2 | \beta \rangle = \frac{1}{V} \int d^3 \mathbf{r} e^{-\frac{i \mathbf{p}_\alpha \cdot \mathbf{r}}{\hbar}} \left(-\frac{\mathbf{p}_\beta^2}{\hbar^2} \right) e^{\frac{i \mathbf{p}_\beta \cdot \mathbf{r}}{\hbar}} = -\frac{p_\beta^2}{\hbar^2} \delta_{\alpha \beta} \quad (99)$$

且

$$\begin{aligned} \langle \alpha \beta | u | \gamma \lambda \rangle &= \frac{1}{V^2} \iint d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 e^{-\frac{i(\mathbf{p}_\alpha - \mathbf{p}_\lambda) \cdot \mathbf{r}_1}{\hbar}} u(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) e^{-\frac{i(\mathbf{p}_\beta - \mathbf{p}_\gamma) \cdot \mathbf{r}_2}{\hbar}} \\ &= \frac{1}{V^2} \iint d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 e^{-\frac{i \mathbf{p} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{\hbar}} u(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \\ &= \frac{1}{V^2} \int d^3 \mathbf{r} e^{\frac{i \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{\hbar}} u(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (100)$$

其中用到了碰撞过程中动量守恒这一事实, \mathbf{p} 是过程中的动量传递. 最终有

$$H = \sum_{\mathbf{p}} \frac{p^2}{2m} a_{\mathbf{p}}^\dagger a_{\mathbf{p}} + \frac{1}{2} \sum' u_{\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2}^{\mathbf{p}'_1 \mathbf{p}'_2} a_{\mathbf{p}'_1}^\dagger a_{\mathbf{p}'_2}^\dagger a_{\mathbf{p}_2} a_{\mathbf{p}_1} \quad (101)$$

这里有约束

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}'_2 = \mathbf{p}'_1 - \mathbf{p}_1 \quad (102)$$

在低温状态下, 粒子的动量很小, 碰撞过程中的能量传递 \mathbf{p} 也很小, 于是我们取矩阵元 $u(\mathbf{p})$ 在 $\mathbf{p} = 0$ 处的值 $\frac{u_0}{V}$. 其中

$$u_0 \equiv \int u(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \equiv \frac{4a\pi\hbar^2}{m} \quad (103)$$

这里 a 称为势场的散射长度. 同时, 在求和中, 只考虑动量传递为 0 的项, 则

$$\hat{H} = \sum_p \frac{p^2}{2m} a_p^\dagger a_p + \frac{2\pi a\hbar^2}{mV} \times \left[\sum_p a_p^\dagger a_p^\dagger a_p a_p + \sum_{p_1 \neq p_2} (a_{p_1}^\dagger a_{p_2}^\dagger a_{p_2} a_{p_1} + a_{p_2}^\dagger a_{p_1}^\dagger a_{p_2} a_{p_1}) \right]. \quad (104)$$

其中

$$\sum_p a_p^\dagger a_p^\dagger a_p a_p = \sum_p a_p^\dagger (a_p a_p^\dagger - 1) a_p = \sum_p (n_p^2 - n_p) = \sum_p n_p^2 - N, \quad (105)$$

而

$$\sum_{p_1 \neq p_2} a_{p_1}^\dagger a_{p_2}^\dagger a_{p_2} a_{p_1} = \sum_{p_1 \neq p_2} n_{p_1} n_{p_2} = \sum_{p_1} n_{p_1} (N - n_{p_1}) = N^2 - \sum_p n_p^2, \quad (106)$$

对交换项 $a_{p_2}^\dagger a_{p_1}^\dagger a_{p_2} a_{p_1}$ 的求和结果也是如此. 根据以上这些结果, 可得到系统的本征值是

$$E\{n_p\} = \sum_p n_p \frac{p^2}{2m} + \frac{2\pi a\hbar^2}{mV} \left[2N^2 - N - \sum_p n_p^2 \right] \simeq \sum_n \frac{p^2}{2m} + \frac{2\pi a\hbar^2}{mV} (2N^2 - n_0^2) \quad (107)$$

基态对应的分布为

$$n_p \approx \begin{cases} N & \mathbf{p} = 0 \\ 0 & \mathbf{p} \neq 0 \end{cases} \quad (108)$$

对应能量为

$$U \approx \frac{2\pi a\hbar^2 N^2}{mV} \quad (109)$$

基态压强

$$P_0 = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_N = \frac{2\pi a\hbar^2 N^2}{mV^2} = \frac{2\pi a\hbar^2 n^2}{m} \quad (110)$$

声速

$$c_0 = \frac{1}{m} \frac{dP_0}{dn} = \frac{4\pi a\hbar^2 n}{m^2} \quad (111)$$

零温化学势

$$\mu_0 = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_V = \frac{4\pi a\hbar^2 N}{mV} = \frac{4\pi a\hbar^2 n}{m} \quad (112)$$

温度非 0 但很低时, 写出系统的配分函数

$$\begin{aligned} Z(N, V, T) &= \sum_{\{n_p\}} \exp(-\beta E\{n_p\}) \\ &= \sum_{\{n_p\}} \exp \left[-\beta \left\{ \sum_p n_p \frac{p^2}{2m} + \frac{2\pi a\hbar^2 N^2}{mV} \left(2 - \frac{n_0^2}{N^2} \right) \right\} \right] \\ &= \sum_{\{n_p\}} \exp \left[-\beta \left(\sum_p n_p \frac{p^2}{2m} \right) \right] \cdot \exp \left[\frac{2\pi a\hbar^2 N^2}{mV} \left(2 - \frac{n_0^2}{N^2} \right) \right] \\ &= Z_{\text{id}} \cdot \exp \left[\frac{2\pi a\hbar^2 N^2}{mV} \left(2 - \frac{n_0^2}{N^2} \right) \right] \end{aligned} \quad (113)$$

其中下标 id 表示理想气体. $\frac{n_0}{N}$ 的值可以用理想气体值代替, 即

$$\frac{n_0}{N} = 1 - \frac{\lambda_c^3}{\lambda^3} = 1 - \frac{v}{v_c} \quad (114)$$

其中 $\lambda = \frac{h}{(2\pi mkT)^{1/2}}$, $v = \frac{V}{N}$, $\lambda_c = \{v(\zeta(3/2))\}^{1/3}$, $v_c = \frac{\lambda^3}{\zeta(3/2)}$. 则

$$\ln Z(N, V, T) \approx \ln Z_{\text{id}}(N, V, T) - \beta \frac{2\pi a \hbar^2 N^2}{mV} \left(1 + \frac{2v}{v_c} - \frac{v^2}{v_c^2} \right) \quad (115)$$

可以算出低温非理想气体的各种热力学函数

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = P_{\text{id}} + \frac{2\pi a \hbar^2}{m} \left(\frac{1}{v^2} + \frac{1}{v_c^2} \right) \quad (116)$$

和

$$\mu = \frac{A}{N} + Pv = \mu_{\text{id}} + \frac{4\pi a \hbar^2}{m} \left(\frac{1}{v} + \frac{1}{v_c} \right) \quad (117)$$

在相变点 $v = v_c, \lambda = \lambda_c$ 处, 压强 P_c 和化学势 μ_c 的结果是

$$P_c = P_{\text{id}} + \frac{4\pi a \hbar^2}{m\lambda_c^6} \left\{ \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \right\}^2 = \frac{kT_c}{\lambda_c^3} \left[\zeta\left(\frac{5}{2}\right) + 2 \left\{ \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \right\}^2 \frac{a}{\lambda_c} \right] \quad (118)$$

和

$$\mu_c = \mu_{\text{id}} + \frac{8\pi a \hbar^2}{m\lambda_c^3} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 4\zeta\left(\frac{3}{2}\right) kT_c \frac{a}{\lambda_c} \quad (119)$$

相应的逸度 z_c 值由下式给出

$$z_c = \exp\left(\frac{\mu_c}{kT_c}\right) \simeq 1 + 4\zeta\left(\frac{3}{2}\right) \left(\frac{a}{\lambda_c}\right) \quad (120)$$