

Day 30-40: Chap 7. 经典液体

下面考虑经典理想气体，总能量： $E = \frac{N}{2} \cdot \frac{P_i^2}{2m}$. 用对称密度研究，转动间无相互作用。 \Rightarrow 作为自由度处理 $\Rightarrow Z = (\sum_s \exp(-\beta E_s))^N = z^N$
 $\Rightarrow Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \prod_{i=1}^N (d^3 \vec{r}_i d^3 \vec{p}_i) \exp(-\beta \frac{N}{2} \frac{P_i^2}{2m})$. 但是是高斯积分 $\Rightarrow Z = \frac{1}{N!} z^N \quad z = V \left(\frac{2\pi m}{\beta P_i^2} \right)^{3/2}$.

我们考虑的并非完全经典的，而是取了粒子的全局性。

在做了这样全局性假设后，我们可自然得到 $P = \frac{1}{k_B T} \cdot \frac{\partial}{\partial V} \ln Z = \frac{N k_B T}{V} \quad U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{3}{2} N k_B T$.

下面考虑双原子情形，系统能量 $E = \sum_i (E_i^{(1)} + E_i^{(2)} + E_i^{(3)})$. $\Rightarrow Z = \frac{1}{N!} z^N \quad z = z^{(1)} z^{(2)} z^{(3)}$. 由于只有外层转动时，我们将相空间中的三部分作为一个状态 \rightarrow 不枚举体积 V .

剩余的三个内层转动 \Rightarrow 双原子 $U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{3}{2} N k_B T$. 而以前 $U = -N \cdot \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z = U^{(1)} + U^{(2)} + U^{(3)}$, C_V 自然也为以上三部分之和。

对于振动 $E^{(n)} = \pi n (n + \frac{1}{2})$. 在前面将振动分解为简正模的工程中已有 $U^{(n)} = \frac{N \pi n w}{2} + \frac{N \pi n w}{\exp(\beta \pi n w) - 1}$ 常数特征温度 $\Theta_n = \frac{\pi n w}{k_B} \gg T$. ($\Theta \sim 10^3 K$).

由于振动能量从而可以将振动能量看成某种“衍射函数” $C_V^{(n)} = N k_B \left(\frac{\Theta_n}{T} \right)^2 \exp(-\frac{\Theta_n}{T})$. 但其计算时的难度对热容影响极低。

考虑转动：由于 $L_z^2 L_z$ 有矩阵性质 $L_z^2 |j_1, j_2\rangle = \frac{j_1(j_1+1)}{2j_1+1} |j_1, j_2\rangle$. $L_z |j_1, j_2\rangle = h \cdot m |j_1, m\rangle$. \exists 2J+1的转动能量 $E^{(J)} = \frac{J(J+1) \hbar^2}{2I}$. 角速度 $\omega_J = 2J\hbar$.

$\Rightarrow Z^{(J)} = \sum_{m=-J}^J \exp(-\beta \frac{J(J+1) \hbar^2}{2I}) = \sum_{m=-J}^J \exp(-\frac{J(J+1) \hbar^2}{2I})$. 由于常温下 $T \gg \Theta_J \Rightarrow$ 以上求和可以用被积代替。

令 $x = \frac{\Theta_J}{T} \frac{\hbar^2}{J(J+1)}$, $dx = \frac{\Theta_J}{T} (2J+1) \Rightarrow Z^{(J)} = \int_0^\infty \frac{T}{\Theta_J} \cdot \Theta_J \exp(-x) dx = \frac{2J+1}{\Theta_J^2} \Rightarrow U^{(J)} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z^{(J)} = N k_B T \quad C_V^{(J)} = N k_B$. 在衍射情况下，积分不可用而和代替，从而出现偏差。

考虑合金理想气体 $N = \sum_i N_i$ 表示第*i*组分的分子数。此时由于每一个组分中转动能量 \Rightarrow 同理则更合适。

由于 $Z = \sum_{N_1, N_2, \dots} \prod_i \exp(-\beta E_i^{(N_i)}) = \prod_{i=1}^N \exp(-\frac{1}{k_B T} M_{i, i}) \cdot \prod_{i=1}^N \exp(-\beta E_i^{(M_{i, i})}) = \prod_{i=1}^N \left(\sum_{M_{i, i}=0}^{\infty} \exp(-M_{i, i}) \frac{1}{M_{i, i}} z_i^{(M_{i, i})} \right) = \prod_{i=1}^N (\exp(z_i) - \exp(-z_i))$.

对组分 i 美国多组分统计，对整体和

由各组分独立性。

Taylor 展开

从而 $\ln Z = \sum_i \exp(-M_{i, i}) z_i$. z_i 为第*i*组分一个分子的平均配分函数。我们将其拆成平行运动和垂直运动 $z_i = z_i^{(1)} z_i^{(2)}$. $z_i^{(1)} = V \left(\frac{2\pi m i}{\beta h^2} \right)^{3/2}$.

利用已知的平行和垂直参数 $\ln Z = \frac{\partial \ln Z}{\partial \alpha_i} = \exp(-M_{i, i}) z_i$ 分压强 $P_i = \frac{1}{P} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{1}{N} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{1}{N} \frac{M_{i, i} k_B T}{V} \quad U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{1}{N} \sum_i N_i \left(\frac{3}{2} k_B T - \frac{\partial \ln z}{\partial \beta} \right)$

从 $\ln Z = \sum_i N_i \ln \left[\frac{P_i}{k_B T z_i^{(1)}} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right) \right]$ 则 $M_{i, i}$ 对的焓值 $H = RT [P_i(T) + \ln z_i]$

将其代入的组成 $S = k_B \sum_i N_i (H_i + \Phi_i) - H(T) - \Phi(T) - \ln \chi$. 其中的这一部分称为“滑散项”。

液体固体 \rightarrow 液体、固、液体。第二部分有相互作用。然而我们考虑液体本征密度并不大，且只考虑作用的轴体/液体。此时不纯的 $H = \frac{N}{1-z} \frac{\vec{P}_i^2}{2m} + \sum_i Q_i(r_{ij})$.

我们以分子平均的匹配项（即忽略各*N*个分子不匹配的）。从而有 $Z = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \exp(-\beta \frac{N}{2} \frac{\vec{P}_i^2}{2m}) \exp(-\alpha_i) \exp(-\Phi_i(r_{ij}))$.

$= \sum_{N=0}^{\infty} \int d\vec{x}_1 \dots d\vec{x}_N \frac{1}{h^{3N}} \exp(\sum_j \Phi_j(r_{ij})) \int d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N \exp(-\alpha_i) \exp(-\beta \frac{N}{2} \frac{\vec{P}_i^2}{2m})$.

通过将后一部分先积分 $\rightarrow Z = \frac{1}{h^{3N}} \left(\frac{3}{2} \right)^N \Theta_i(T) V^N$. 其中 $z = \exp(-\alpha_i) = \exp(-\Phi_i)$. $\lambda_T = \frac{h}{2\pi m k_B T}$. 我们要讨论的是以下复杂的系。

$\ln Z = \ln \int \exp(-\beta \frac{N}{2} \frac{\vec{P}_i^2}{2m}) d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N$. 与之对应的 LJ^6-12 Model 中高斯展开一样。我们要将域展开，并使用图示法进行修改。

> 怎样展开？哪些项是低阶项，而哪些又是高阶项？ 定义 $f_{ij} = \exp(-\beta \phi(r_{ij})) - 1$ ，则微形积表示为：

$$Q_N = \frac{1}{N!} \int d^3\vec{r}_1 \cdots d^3\vec{r}_N (1 + f_{12} + \cdots + f_{NN}) \cdots d^3\vec{r}_1 \cdots d^3\vec{r}_N \quad \text{最大的项以全 1，而剩下的项都为一个 } f_{ij} = f_{ji} \text{ 相乘} \cdots$$

□ 将分子划分“集团”，对于不同集团内的分子，积分可以独立进行！ (e.g. 只算 f_{12} 时，可以看作只有 f_{12} 在一起，从而将分子简化为 $f_{12}f_{23}\cdots f_{NN}$)

□ 第 1 次： N 个独立分子： $\therefore \therefore \therefore$ (一系进)。 第 2 次： $\therefore \therefore \therefore$ 或 $\therefore \therefore \therefore$

从而，全局上积分拆成许多集团上之积。每一个集团上单独 (即 “集团积分”)。 $b_{ij}(T) = \frac{1}{n_i! n_j!} \int d^3\vec{r}_i \cdots d^3\vec{r}_j \frac{1}{V} \exp(-\beta \phi(r_{ij}))$ 表示对一个集团中所有不同的分子做积分。例如：

这样可以化简为 $b_{ij} = 1$

$$b_{12}(T) = \frac{1}{n_1! n_2!} \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 f_{12} \quad \xrightarrow{\text{与 } f_{12} \text{ 同为}} \text{利用泡利不连续项}$$

$$b_{123}(T) = \frac{1}{n_1! n_2! n_3!} \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 d^3\vec{r}_3 (f_{12}f_{13} - f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23})$$

该怎样一下算出大积分

$$Q_N = \frac{1}{N!} \sum_{\substack{\sum m_i = N \\ \text{且 } m_i \geq 1}} \frac{N!}{m_1! m_2! \cdots m_N!} V^{(N-m_1-m_2-\cdots-m_N)} \rightarrow \text{在前面的 } T \text{ 有泡利不连续项} \rightarrow b_{ij} \text{ 为两个不同物种之积}.$$

n_i 个数的因
生数 m_i 个数
分子数

将这个东西往最初由插进带入。 $X = \sum_{N=0}^{\infty} \left(\frac{z}{\lambda T}\right)^N Q_N(T, V)$

$$\begin{aligned} &= \left[\sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{z}{\lambda T}\right)^m \right] \left[\sum_{m_1+m_2+\cdots+m_N=N} \frac{[V b_{ij}(T)]^{m_i}}{m_1! m_2! \cdots m_N!} \right] \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{m_1+m_2+\cdots+m_N=N} \left(\frac{z}{\lambda T}\right)^N \frac{[V b_{ij}(T)]^{m_i}}{m_1! m_2! \cdots m_N!} \\ &= \sum_{m_1+m_2+\cdots+m_N=N} \left(\frac{z}{\lambda T}\right)^{m_1+m_2+\cdots+m_N} \frac{[V b_{ij}(T)]^{m_i}}{m_1! m_2! \cdots m_N!} \\ &= \sum_{m_1+m_2+\cdots+m_N=N} \prod_{i=1}^N \left(\frac{z}{\lambda T}\right)^{m_i} \cdot \frac{[V b_{ij}(T)]^{m_i}}{m_i!} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow X = \prod_{i=1}^N \exp \left[\left(\frac{z}{\lambda T}\right)^{m_i} V b_{ij}(T) \right]$$

由以上讨论可知处理短程相互作用，无处处理液体，而这里我们尚需介绍液体的处理方式。一个重要的不同点，在于长程作用中单分子运动的动能很大，不能在平衡态直接用速度

所以不能完全的对速度求平均动能。这时候， N 个全局积分的分子运动平均的动能相加，即 $Q_N(T, V) = \frac{1}{N!} \int \cdots \int \exp(-\beta \sum_i \frac{1}{2} m_i \vec{v}_i^2 / \vec{r}_i) d^3\vec{r}_1 \cdots d^3\vec{r}_N$ 。

若我们要排出 $N!$ 分子的坐标 r_1, \dots, r_N 位置上的概率，则需要除一个 $N!$ 因子 (因为在取分子时，我们将 $N!$ 个数划去 333)。

$$\Rightarrow P(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{N! Q_N(T, V)} \cdot \exp(-\beta \sum_i U(\vec{r}_i - \vec{r}_1)) \quad \text{可以认为是物质密度 } \rho \text{ 下的期望}$$



$$n_i(x) = \sum_{j=1}^N \frac{1}{V} \int p_i \left[\delta(\vec{x} - \vec{r}_j) \right]. \rightarrow \text{在 } n_i \text{ 处相距为 } r_j \text{ 的两个粒子的数目}$$

与 $n_i(x_1) \cdot n_j(x_2)$ 有 $\int p_i \left[\delta(\vec{x} - \vec{x}_1) \right] \cdot \delta(\vec{x} - \vec{x}_2) \right]$. \rightarrow 在 x_1, x_2 处相距为 r_{ij} 的粒子对，反映了粒子对位置坐标的位置函数，是本部分的相关知识。

下面考虑均匀且各向同性的液体，在这样的液体中 $n = N/V = \text{Const}$. 而 \vec{r}_{ij} 只是 $|\vec{x}_i - \vec{x}_j|$ 的函数（指向性）。

我们所指“对分布函数” $g(|\vec{x}_i - \vec{x}_j|)$. 使得 $n(|\vec{x}_i - \vec{x}_j|) = \left(\frac{N}{V} \right)^2 g(|\vec{x}_i - \vec{x}_j|)$. 在 $|\vec{x}_i - \vec{x}_j| \rightarrow \infty$ 时两个分子相隔无限远时，两个粒子间的统计关联度为 0. 从而 $g(\infty) \rightarrow 1$.

对于两个相距为 r 的粒子我们进行验算

$$\text{e.g.} \text{ 相互作用势 } U = \frac{1}{2} \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 u(x_1, x_2) p(x_1, x_2) = \frac{1}{2} \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 u(x_1, x_2) p(x_1, x_2) = \frac{N^2}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' U(r) p(r, r')$$

由于对称性的限制必须在全空间内积分 $\int d\vec{x}_1 u(x_1, x_2) p(x_1, x_2)$ 与无关 $\Rightarrow E[U] = \frac{N^2}{2} V \int dr U(r) p(r)$. 这里 $p(r)$ 为单粒子的粒子分布，而 $p(r, r')$ 为双粒子的粒子分布。

故 $n_1(|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|) = \frac{1}{V} \int d\vec{x}_1 \delta(\vec{x}_1 - \vec{x}_2) p(\vec{x}_1)$ 的意义：在 $d\vec{x}_1, d\vec{x}_2$ 我们一对粒子的粒子数 - 粒子数。 $\Rightarrow n_2(x_1, x_2) = N^2 / P(r)$. 但由于 V 上 N^2 应为 $N(N-1)$ ，但在 $n_1 + n_2$ 时这是正确的。

$$\text{从而 } E[U] = \frac{V}{2} \int dr U(r) n(r) = -\frac{N^2}{2V} \int dr U(r) g(r).$$

另外一个与 $g(r)$ 有关的是半径压强 $K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ 对于回旋运动的粒子我们有： $\int d^3 \vec{x}_1 n(|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|) = \frac{1}{V} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' n(|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|) = \frac{1}{V} N(n-1)$. $\frac{V}{E[U]} = \frac{1}{V} N(n-1)$. $\frac{V}{E[U]} = \frac{1}{V} N(n-1)$. 它和压强以及 n 的关系

而要计算压强时，有： $\int d^3 x_1 n_2(|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|) = E[N(N-1)]V$. 定义 $g(|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|) = \frac{V^2}{E[U]^2} n_2(|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|)$. \rightarrow 通过分子上正负项。

$$\Rightarrow \int d\vec{r} p(r) = \frac{V^2}{E[U]^2} \frac{E[U]^2 - E[N]}{E[U]^2} = V \frac{E[U]^2 - V}{E[U]^2} = V \frac{E[U]^2 - V}{E[U]^2} - V = V \frac{E[U]^2 - E[N]^2}{E[U]^2} = V \frac{E[U]^2 - E[N]^2}{E[U]^2}.$$

而 $p(r)$ 与 $g(r)$ 有密切联系： $\frac{E[N]^2 - E[U]^2}{E[U]^2} = \frac{K_T}{V} = \frac{KT}{V}$.

有时我们将其写成 $n(r) - g(r)$ 的形式，它反映了两个分子间的统计关联。一般情况下随距离增加，液体的压强将 $\rightarrow +\infty$. 这说明 $g(r)$ (或 $n(r)$) 的衰减得很慢 (存在长程关联)。

注： $g(r)$ 为从解析计算，需要数值方法。

最后，我们考虑稀薄气体，这要求前向相互作用势 $\propto e^{-kT} / r^2 \ll$ 动能 kT . 设某一种离子的密度为 n_{10} ，电荷 e_1 ，则解中相互作用能 $U_{im} = \frac{V}{2} \sum (z_i e_1) n_{10} \phi_i$

为制得粒子感受的电势，最后一个带高斯函数的高斯分布，我们有 $n_{10} n_i = n_{10} \exp(-\frac{z_i e_1 \cdot \phi(r)}{kT})$. 我们有方程 $\nabla^2 \phi = -4\pi \sum (z_i e_1) n_{10} \phi$.

利用展开： $n_{10} n_i = n_{10} - \frac{n_{10} e z_i}{kT} \phi(r)$. 和中性条件 $\sum z_i \cdot n_{10} = 0$ 可得出 $\phi(r) = e_2 i / kT + \exp(-kT r)$. $\nabla^2 \phi = \frac{4\pi e^2}{kT} \sum n_{10} r^{-2}$

这种效应称为由德拜屏蔽：一个粒子由于其周围粒子的存在，它对中性产生的影响除了 e 的衰减之外还有一个指数衰减。由此时 $\phi(r) = \frac{e_2 i}{kT} - \frac{e_2 i}{kT} e^{-kT r} \rightarrow$ 这是其他粒子对自身的总影响。

$$\therefore U_{im} = -\sqrt{\frac{\pi}{V k T}} \left(\sum n_{10} z_i^2 e^2 \right)^{1/2}. \text{ 从而可以给出其他一些量。该模型可以用于解释强电解质溶液的“活度因子”}$$