高等统计物理

王延颋

2016 年 2 月 15 日

6. 经典与量子集团展开法

形式上可以把二体相互作用系统的配分函数用集团展开法严格写成无穷级数的形式，但是对于实际体系计算还是要做微扰的截断近似。

6.1. 经典集团展开法

具有 N 个全同粒子的二体相互作用经典系统的哈密顿量可以一般地写成

$$H=\sum_{i=1}^{N}\frac{p_i^2}{2m}+\sum_{i<j}v_{ij} \tag{5.1}$$

其中 p_i 是第 i 个粒子的动量，v_{ij} 是仅与粒子 i, j 距离有关的二体相互作用势。系统的体积为 V，则相应的配分函数为

$$Z_N\left(V,T\right)=\frac{1}{N!h^{3N}}\int \mathrm{d}^{3N}p\mathrm{d}^{3N}r\exp\left(-\beta\left(\sum_{i=1}^{N}\frac{p_i^2}{2m}+\sum_{i<j}v_{ij}\right)\right) \tag{5.2}$$

对保守体系，动量空间和位置空间的积分可以独立进行，得到

$$Z_N\left(V,T\right)=\frac{1}{N!\lambda^{3N}}\int \mathrm{d}^{3N}r\exp\left(-\beta\sum_{i<j}v_{ij}\right)=\frac{1}{N!\lambda^{3N}}Q_N\left(V,T\right) \tag{5.3}$$

其中 $\lambda=\sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_{\mathrm{B}}T}}$ 是平均热波长，$Q_N\left(V,T\right)$ 称为**位形积分**。将玻尔兹曼因子改写成

$$\exp\left(-\beta v_{ij}\right)\equiv 1+f_{ij} \tag{5.4}$$

曲线 f_{ij} 处处有界，并且当距离足够远时，f_{ij} 变得很小。位形积分可以改写为

$$\begin{aligned}Q_N\left(V,T\right)&=\int \mathrm{d}^3r_1\mathrm{d}^3r_2\cdots\mathrm{d}^3r_N\prod_{i<j}\left(1+f_{ij}\right)\\&=\int \mathrm{d}^3r_1\mathrm{d}^3r_2\cdots\mathrm{d}^3r_N\left[1+\left(f_{12}+f_{13}+\cdots\right)+\left(f_{12}f_{13}+f_{12}f_{14}+\cdots\right)+\cdots\right]\end{aligned} \tag{5.5}$$

对不同数目的集团的所有可能的组合方式进行排列（具体步骤见杨展如第 54-58 页），最终得到**经典配分函数的集团展开形式**为

$$Z_N(V,T)=\sum_{\{m_l\}}\prod_{l=1}^{N}\frac{1}{m_l!}\left(\frac{V}{\lambda^3}b_l\right)^{m_l} \tag{5.6}$$

其中

$$b_l(V,T)=\frac{1}{l!\lambda^{3l-3}V}M_l \tag{5.7}$$

M_l 是 l 下所有可能的集团之和。特别地，

$$\begin{aligned}
&b_1=\frac{1}{V}\int \mathrm{d}^3r=1\\
&b_2=\frac{1}{2!\lambda^3V}\int f_{12}\mathrm{d}^3r_1\mathrm{d}^3r_2=\frac{1}{2\lambda^3}\int f_{12}\mathrm{d}^3r_{12}\\
&=\frac{2\pi}{\lambda^3}\int_0^\infty f(r_{12})r_{12}^2\mathrm{d}r_{12}\\
&=\frac{2\pi}{\lambda^3}\int_0^\infty\left(\exp(-\beta v_{12})-1\right)r_{12}^2\mathrm{d}r_{12}
\end{aligned} \tag{5.8}$$

$\{m_l\}$ 满足条件

$$\sum_{l=1}^{N}lm_l=N,\quad m_l=0,1,2,\cdots,N \tag{5.9}$$

以下求经典状态方程的集团展开形式。采用巨正则配分函数

$$\Xi(z,V,T)=\sum_{N=0}^{\infty}z^N Z_N(V,T) \tag{5.10}$$

其中

$$z^N=z^{\sum_l lm_l}=\prod_l\left(z^l\right)^{m_l} \tag{5.11}$$

代入得

$$\begin{aligned}
\Xi(z,V,T)&=\sum_{m_1=0}^{\infty}\sum_{m_2=0}^{\infty}\cdots\left\{\prod_{l=1}^{\infty}\left[\frac{1}{m_l!}\left(\frac{V}{\lambda^3}b_lz^l\right)^{m_l}\right]\right\}\\
&=\prod_{l=1}^{\infty}\left\{\sum_{m_l=0}^{\infty}\left[\frac{1}{m_l!}\left(\frac{V}{\lambda^3}b_lz^l\right)^{m_l}\right]\right\}=\prod_{l=1}^{\infty}\exp\left(b_lz^l\frac{V}{\lambda^3}\right)
\end{aligned} \tag{5.12}$$

从而

$$\ln\Xi=\sum_{l=1}^{\infty}b_lz^l\frac{V}{\lambda^3} \tag{5.13}$$

由热力学势

$$\Omega=-PV=-k_\mathrm{B}T\ln\Xi \tag{5.14}$$

和粒子数

$$N = z\frac{\partial}{\partial z}\ln\Xi \tag{5.15}$$

可以得到参数形式的**状态方程的集团展开形式**为

$$\begin{aligned}\frac{P}{k_{\mathrm{B}}T} &= \frac{1}{\lambda^3}\sum_{l=1}^{\infty} b_l(V,T)z^l \\ \frac{1}{v} &= \frac{1}{\lambda^3}\sum_{l=1}^{\infty} l b_l(V,T)z^l\end{aligned} \tag{5.16}$$

6.2. 状态方程的维里展开式

对于稀薄气体，压强 P 可以用小量 $\frac{1}{v}$ 展开。定义状态方程的维里展开式

$$\frac{Pv}{k_{\mathrm{B}}T} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l(T)\left(\frac{\lambda^3}{v}\right)^{l-1} \tag{5.17}$$

热力学极限下状态方程(5.16)可以写为

$$\begin{aligned}\frac{P}{k_{\mathrm{B}}T} &= \frac{1}{\lambda^3}\sum_{l=1}^{\infty} b_l(T)z^l \\ \frac{1}{v} &= \frac{1}{\lambda^3}\sum_{l=1}^{\infty} l b_l(T)z^l\end{aligned} \tag{5.18}$$

其中 $b_l(T) \equiv \lim_{V\to\infty} b_l(V,T)$。(5.18)中第二式代入(5.17)，得到

$$\frac{Pv}{k_{\mathrm{B}}T} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l(T)\left(\sum_{n=1}^{\infty} n b_n z^n\right)^{l-1} \tag{5.19}$$

(5.18)中两式相除，得到

$$\frac{Pv}{k_{\mathrm{B}}T} = \frac{\sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l}{\sum_{l=1}^{\infty} l b_l z^l} \tag{5.20}$$

由(5.19)和(5.20)可得

$$\sum_{l=1}^{\infty} l b_l z^l \sum_{l=1}^{\infty} a_l(T)\left(\sum_{n=1}^{\infty} n b_n z^n\right)^{l-1} = \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l \tag{5.21}$$

对比两边 z 的同次幂即可得出 a_l 与 b_l 之间的关系：

$$
\begin{aligned}
&a_1 = b_1 = 1 \\
&a_2 = -b_2 \\
&a_3 = 4b_2^2 - 2b_3 \\
&a_4 = -20b_2^3 + 18b_2 b_3 - 3b_4 \\
&\cdots
\end{aligned}
\tag{5.22}
$$

每个维里系数只由几个集团积分构成，因此只需计算几个积分便可求得维里系数。

以下由维里展开导出非理想气体的范德瓦尔斯方程。取式(5.17)的前两项，并利用式(5.22)、(5.8)和(5.4)可得

$$
\begin{aligned}
\frac{Pv}{k_{\mathrm{B}}T} &= a_1 + a_2\frac{\lambda^3}{v} = 1 - b_2\frac{\lambda^3}{v} \\
&= 1 - \frac{2\pi}{v}\int_0^\infty f_{12} r^2 \mathrm{d}r \\
&= 1 - \frac{2\pi}{v}\int_0^\infty \left(\exp\left(-\frac{v_{12}}{k_{\mathrm{B}}T}\right) - 1\right) r^2 \mathrm{d}r
\end{aligned}
\tag{5.23}
$$

范德瓦尔斯修正考虑粒子为存在吸引力的有限体积的刚球，则当距离r小于等于刚球直径d时二体势$v_{12} = \infty$，$r > d$时为有限值，从而在高温近似下利用 e 指数的泰勒展开把公式(5.23)化简为

$$
\begin{aligned}
\frac{Pv}{k_{\mathrm{B}}T} &= 1 + \frac{2\pi}{v}\int_0^d r^2 \mathrm{d}r - \frac{2\pi}{v}\int_d^\infty \left(-\frac{v_{12}}{k_{\mathrm{B}}T}\right) r^2 \mathrm{d}r \\
&= 1 + \frac{2\pi}{3v} d^3 - \frac{2\pi}{v k_{\mathrm{B}} T}\int_d^\infty -v_{12} r^2 \mathrm{d}r
\end{aligned}
\tag{5.24}
$$

令

$$
\begin{cases}
a \equiv -2\pi\int_d^\infty v_{12} r^2 dr \\
b \equiv \dfrac{2}{3}\pi d^3
\end{cases}
\tag{5.25}
$$

其中b正好是刚球体积的一半，公式(5.24)可写为

$$
\frac{Pv}{k_{\mathrm{B}}T} = 1 + \frac{b}{v} - \frac{a}{v k_{\mathrm{B}} T}
\tag{5.26}
$$

对于气体，刚球体积$2b$远小于粒子平均占有体积v，把泰勒展开

$$
\frac{1}{1 + \dfrac{b}{v}} \approx 1 - \frac{b}{v}
\tag{5.27}
$$

代入式(5.26)，得

$$\left[P+\left(\frac{N}{V}\right)^2 a\right](V-Nb)=Nk_{\mathrm{B}}T \tag{5.28}$$

上式就是**非理想气体的范德瓦尔斯方程**，压强项计入了分子间引力产生的修正$\left(\frac{N}{V}\right)^2 a$，而体积项则计入了刚球的有限体积引起的修正。

6.2. 量子集团展开法

处于体积V 内的N 个全同粒子组成的量子体系的哈密顿算符为

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{N}\hat{\nabla}_i^2+\sum_{i<j}\hat{v}(r_{ij}) \tag{5.29}$$

相应的正则系综配分函数

$$\begin{aligned} Z_N(V,T)&=\mathrm{tr}\exp\left(-\beta\hat{H}\right)\\ &=\int \mathrm{d}^{3N}r\sum_{\alpha}\Phi_\alpha^*(1,\cdots,N)\exp\left(-\beta\hat{H}\right)\Phi_\alpha(1,\cdots,N) \end{aligned} \tag{5.30}$$

参考经典形式公式(5.3)，定义

$$W_N(1,\cdots,N)\equiv N!\lambda^{3N}\sum_{\alpha}\Phi_\alpha^*(1,\cdots,N)\exp\left(-\beta\hat{H}\right)\Phi_\alpha(1,\cdots,N) \tag{5.31}$$

则

$$Z_N(V,T)=\frac{1}{N!\lambda^{3N}}\int \mathrm{d}^{3N}rW_N(1,\cdots,N)=\frac{1}{N!\lambda^{3N}}\mathrm{tr}(W_N) \tag{5.32}$$

函数$W_N(1,\cdots,N)$有如下一些性质（参考杨展如第 62 页的证明）：

（a）$W(1)=1$。

（b）对于费米子和玻色子$W_N(1,\cdots,N)$都是对称函数。

（c）$W_N(1,\cdots,N)$在波函数$\Phi_\alpha(1,\cdots,N)$的幺正变换下是不变的。

（d）设N 个坐标分属两个集团A （$\mathbf{r}_A\equiv\{\mathbf{r}_i\}$）和$B$ （$\mathbf{r}_B\equiv\{\mathbf{r}_j\}$）并满足下列条件：

$$\begin{cases}\left|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j\right|>>r_c\\ \left|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j\right|>>\lambda\end{cases} \tag{5.33}$$

其中 r_c 是二体作用势的截断距离，热波长 $\lambda=\sqrt{\dfrac{2\pi\hbar^2}{mk_\mathrm{B}T}}$ ，则有

$$W_N\left(1,\cdots,N\right)\approx W_A\left(\mathbf{r}_A\right)W_B\left(\mathbf{r}_B\right) \tag{5.34}$$

一般情况下条件(5.33)不能得到满足，因此定义其余量

$$\begin{cases} U_1\left(1\right)=W_1\left(1\right)=1 \\ U_2\left(1,2\right)=W_2\left(1,2\right)-W_1\left(1\right)W_1\left(2\right) \\ U_3\left(1,2,3\right)=W_3\left(1,2,3\right)-W_2\left(1,2\right)W_1\left(3\right)-W_2\left(2,3\right)W_1\left(1\right) \\ -W_2\left(3,1\right)W_1\left(2\right)+2W_1\left(1\right)W_1\left(2\right)W_1\left(3\right) \\ U_l=\cdots \end{cases} \tag{5.35}$$

定义无量纲的 l —集团积分

$$b_l\left(V,T\right)=\frac{1}{l!\lambda^{3l-3}V}\int \mathrm{d}^{3N}rU_l\left(1,2,\cdots l\right) \tag{5.36}$$

则量子配分函数的集团展开形式为

$$Z_N\left(V,T\right)=\sum_{\{m_l\}}\prod_{l=1}^{N}\frac{1}{m_l!}\left(\frac{V}{\lambda^3}b_l\right)^{m_l} \tag{5.37}$$

其中 m_l 满足关系

$$\sum_{l=1}^{N}lm_l=N \tag{5.38}$$

形式上与经典配分函数的集团展开形式(5.6)完全相同。要求解 b_l 就必须求解 U_l ，求解 U_l 又需要求解 l —体的 $\left\{W_n,n=1,2,\cdots,l\right\}$ ，只有少数非常简单的情况下才能做到。

6.3. 第二维里系数

作为量子集团展开方法的具体应用，我们来求解量子非理想气体状态方程的第二维里系数，即式(5.17)中的 a_2 。为此需要求得反映二体系统性质的 $W_2\left(1,2\right)$ 。

二体量子系统的薛定谔方程解为

$$\hat{H}\Psi_\alpha\left(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2\right)=E_\alpha\Psi_\alpha\left(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2\right) \tag{5.39}$$

其中哈密顿量

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\hat{\nabla}_1^2 + \hat{\nabla}_2^2\right) + v\left(\left|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\right|\right) \tag{5.40}$$

把实验室坐$\left(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2\right)$标转换为质心坐标$\left(\mathbf{R},\mathbf{r}\right)$，其中$\mathbf{R}$是两个粒子的质心，$\mathbf{r}=\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2$是两个粒子的相对坐标。则因为此时本征函数和本征能量都可以写成质心位置的平面波（已知）与相对坐标运动的叠加，所以二体问题的解形式上可以变成等效的单体问题解

$$\begin{aligned} &\Psi_\alpha\left(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2\right) = \frac{1}{\sqrt{V}}\exp\left(i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}\right)\phi_n\left(\mathbf{r}\right) \\ &E_\alpha = \frac{p^2}{4m} + \varepsilon_n \end{aligned} \tag{5.41}$$

其中相对运动的解满足

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\hat{\nabla}^2 + v\left(\mathbf{r}\right)\right)\phi_n\left(\mathbf{r}\right) = \varepsilon_n\phi_n\left(\mathbf{r}\right) \tag{5.42}$$

且波函数满足归一化条件

$$\int \mathrm{d}^3 r\left|\phi_n\left(\mathbf{r}\right)\right|^2 = 1 \tag{5.43}$$

根据式(5.31)，得

$$\begin{aligned} W_2\left(1,2\right) &= 2!\lambda^6\sum_\alpha\left|\Psi_\alpha\left(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2\right)\right|^2\exp\left(-\beta E_\alpha\right) \\ &= \frac{2\lambda^6}{V}\sum_p\sum_n\left|\phi_n\left(r\right)\right|^2\exp\left(-\frac{\beta p^2}{4m}\right)\exp\left(-\beta\varepsilon_n\right) \end{aligned} \tag{5.44}$$

当$V\to\infty$时，用积分代替动量的求和，有

$$\begin{aligned} &\frac{1}{V}\sum_p\exp\left(-\frac{\beta p^2}{4m}\right) = \frac{1}{h^3}\int\mathrm{d}^3 p\exp\left(-\frac{\beta p^2}{4m}\right) \\ &= \frac{4\pi}{h^3}\int_0^\infty\exp\left(-\frac{\beta p^2}{4m}\right)p^2\mathrm{d}p = \frac{2\sqrt{2}}{\lambda^3} \end{aligned} \tag{5.45}$$

其中$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_\mathrm{B}T}}$是热波长。代入式(5.44)，得

$$W_2\left(1,2\right) = 4\sqrt{2}\lambda^3\sum_n\left|\phi_n\left(r\right)\right|^2\exp\left(-\beta\varepsilon_n\right) \tag{5.46}$$

因而当$V\to\infty$时，

$$\begin{aligned} b_2 &= \frac{1}{2\lambda^3 V}\int\mathrm{d}^3\mathbf{r}_1\mathrm{d}^3\mathbf{r}_2 U_2\left(1,2\right) = \frac{1}{2\lambda^3 V}\int\mathrm{d}^3\mathbf{R}\mathrm{d}^3\mathbf{r}\left(W_2\left(1,2\right)-1\right) \\ &= 2\sqrt{2}\sum_n\int\mathrm{d}^3\mathbf{r}\left|\phi_n\left(r\right)\right|^2\exp\left(-\beta\varepsilon_n\right) = 2\sqrt{2}\sum_n\exp\left(-\beta\varepsilon_n\right) \end{aligned} \tag{5.47}$$

以下借助无相互作用的极限情况下的解求解上式。对于无相互作用的二体系统，能量本征态为连续谱

$$\varepsilon_n^0=\frac{p^2}{2\left(m/2\right)}=\frac{\hbar^2k^2}{m} \tag{5.48}$$

其中$m/2$是二体系统在质心系下的约化质量，k是相对运动的波矢，而且

$$W_2^0=4\sqrt{2}\lambda^3\sum_n\left|\phi_n^0\left(\mathbf{r}\right)\right|^2\exp\left(-\beta\varepsilon_n^0\right) \tag{5.49}$$

此前已经求得理想气体因不可区分性而产生的“统计势”为

$$v^0=-k_\mathrm{B}T\ln\left(1\pm\exp\left(-2\pi r^2/\lambda^2\right)\right) \tag{5.50}$$

正号对应玻色系统，负号对应费米系统。代入式(5.8)中，得

$$b_2^0=\pm\frac{2\pi}{\lambda^3}\int_0^\infty\exp\left(-2\pi r^2/\lambda^2\right)r^2dr=\pm\frac{1}{4\sqrt{2}} \tag{5.51}$$

另一方面，对于有相互作用力的系统

$$\begin{aligned}b_2-b_2^0&=\frac{1}{2\lambda^3V}\int\mathrm{d}^3R\mathrm{d}^3r\left(W_2\left(1,2\right)-W_2^0\left(1,2\right)\right)\\&=2\sqrt{2}\sum_n\left(\exp\left(-\beta\varepsilon_n\right)-\exp\left(-\beta\varepsilon_n^0\right)\right)\end{aligned} \tag{5.52}$$

而其能谱ε_n可以分为连续谱和离散谱两部分，连续谱的能量和无相互作用系统的能量式(5.48)相同，不同的是位于k与$k+\mathrm{d}k$之间的状态数$g\left(k\right)\mathrm{d}k$。因此上式可以写成

$$b_2-b_2^0=2\sqrt{2}\left(\sum_B\exp\left(-\beta\varepsilon_B\right)+\int_0^\infty\mathrm{d}k\left(g\left(k\right)-g^0\left(k\right)\right)\exp\left(-\beta\hbar^2k^2/m\right)\right) \tag{5.53}$$

其中$\sum_B$ 是对所有的束缚态能量求和。可以证明（杨展如第 67-69 页）

$$g\left(k\right)-g^0\left(k\right)=\frac{1}{\pi}\sum_l{}'\left(2l+1\right)\frac{\partial\eta_l\left(k\right)}{\partial k} \tag{5.54}$$

其中$\eta_l\left(k\right)$是$k-$波的第l个分波的散射相移，求和$\sum_l{}'$遍历的值为

$$l=\begin{cases}0,2,4,6,\cdots & \text{玻色系统}\\1,3,5,7,\cdots & \text{费米系统}\end{cases} \tag{5.55}$$

把(5.54)代入(5.53)，得

$$b_2 - b_2^0 = 2\sqrt{2}\left(\sum_B \exp\left(-\beta\varepsilon_B\right) + \frac{\lambda^2}{\pi^2}\sum_l{}'\left(2l+1\right)\int_0^\infty \mathrm{d}k k\eta_l\left(k\right)\exp\left(-\beta\hbar^2 k^2/m\right)\right) \quad (5.56)$$

因此第二维里系数

$$a_2 = -b_2 = \pm\frac{1}{4\sqrt{2}} - 2\sqrt{2}\left(\sum_B \exp\left(-\beta\varepsilon_B\right) + \frac{\lambda^2}{\pi^2}\sum_l{}'\left(2l+1\right)\int_0^\infty \mathrm{d}k k\eta_l\left(k\right)\exp\left(-\beta\hbar^2 k^2/m\right)\right) \quad (5.57)$$