

FTD 经典理想气体, 总能量: $E = \frac{N}{2} \frac{P^2}{2m}$. 用正则系综研究, 忽略相互作用. \Rightarrow 作为独立系处理 $\Rightarrow Z = \left(\sum_i \exp(-\beta \epsilon_i) \right)^N = z^N$
 $\Rightarrow Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \prod_i (d^3r_i d^3p_i) \exp(-\beta \sum_i \frac{P_i^2}{2m})$. 这是高斯积分 $\Rightarrow Z = \frac{1}{N!} z^N \quad z = V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2}$.

我们后面的并非完全经典的, 而考虑粒子的全同性

在做了这组正则性修正, 我们可自然得到: $p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z = \frac{Nk_B T}{V}$. $U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{3}{2} Nk_B T$.

下面考虑双原子情形, 求能量: $E = \frac{N}{2} (\epsilon_{tr} + \epsilon_{rot} + \epsilon_{vib})$. $\Rightarrow Z = \frac{1}{N!} z^N \quad z = z^{tr} z^{rot} z^{vib}$. 由于有处理耦合, 我们不得将相空间中的点作为一个状态 \rightarrow 不计数修正.

平分能量内元体数 \Rightarrow 双原子. $U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{3}{2} Nk_B T$. 而内能: $U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z = U^{tr} + U^{rot} + U^{vib}$, C_V 自然也为以上三项之和.

对于振动: $\epsilon_{vib} = \pi \omega (n + \frac{1}{2})$. \Rightarrow 在前面将量子力学分解为正则系综过程中, $U^{vib} = \frac{N \hbar \omega}{2} + \frac{N \hbar \omega}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1}$. 定义特征温度 $\Theta_v = \frac{\hbar \omega}{k_B}$ 对. ($\Theta_v \sim 10^3 K$).

由于 Θ_v 远大于室温, 所以可将量子力学视为"低温近似": $C_V^{vib} = Nk_B \left(\frac{\Theta_v}{T} \right)^2 \exp(-\frac{\Theta_v}{T})$. 可见, 低温下, 振动的自由度对热容贡献很低.

最后转动: 由于 L^2 有简并特征, $L^2 |j, m\rangle = \hbar^2 j(j+1) |j, m\rangle$. $L_z |j, m\rangle = \hbar m |j, m\rangle$. \Rightarrow 双原子的转动能量: $\epsilon_{rot} = \frac{j(j+1) \hbar^2}{2I}$. 简并度 $g_j = 2j+1$.

$\Rightarrow z^{rot} = \sum_j (2j+1) \exp(-\beta \frac{j(j+1) \hbar^2}{2I}) = \sum_j (2j+1) \exp(-\frac{j(j+1) \Theta_r}{T})$. 由于常温下 $T \gg \Theta_r \Rightarrow$ 以上求和可用积分替换.

令 $x = \frac{\Theta_r}{T} j(j+1)$, $dx = \frac{\Theta_r}{T} (2j+1) \Rightarrow z^{rot} = \int_0^\infty \frac{T}{\Theta_r} \exp(-x) dx = \frac{T}{\Theta_r} \Rightarrow U^{rot} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z^{rot} = Nk_B T$. $C_V^{rot} = Nk_B$. 在低温下, 转动自由度可冻结, 从而贡献降低.

考虑完全双原子, N, N_i 代表第 i 组分子数. $N = \sum_i N_i$ 其中 N_i 为第 i 组分子数. 此时, 由于每一个组分子中粒子数 \rightarrow 用巨正则更合适.

由于 $Z = \sum_{\{N_i\}} \sum_{\{n_i\}} \exp(-\beta \sum_i n_i \epsilon_i^{(i)}) \cdot \exp(-\frac{\beta}{2} \sum_i N_i \mu_i)$. $= \sum_{\{N_i\}} \exp(-\frac{\beta}{2} \sum_i N_i \mu_i) \cdot \sum_{\{n_i\}} \exp(-\beta \sum_i n_i \epsilon_i^{(i)}) = \prod_{i=1}^K \left(\sum_{n_i=0}^\infty \exp(-\beta n_i \epsilon_i^{(i)}) \frac{1}{N_i!} z_i^{N_i} \right) = \prod_{i=1}^K \left(\exp(z_i \cdot \exp(-\alpha_i)) \right)$.

对组数 N_i 求和

由于值分独立性

Taylor展开

从而 $\ln Z = \sum_i \exp(-\alpha_i) z_i$. z_i 为第 i 组分子一个分子的正则配分函数. 我们将其拆成平动和转动: $z_i = z_i^{tr} z_i^{rot}$. $z_i^{tr} = V \left(\frac{2\pi m_i}{\beta h^2} \right)^{3/2}$.

利用巨正则系综可求物参数 $\beta \mu_i = \frac{\partial \ln Z}{\partial z_i} = \exp(-\alpha_i) z_i$. 反压条件: $p_i = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \sum_i p_i$. $p_i = \frac{N_i k_B T}{V}$. $U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \sum_i N_i \left(\frac{3}{2} k_B T - \frac{\alpha_i k_B T}{\beta} \right)$.

从 $\beta \mu_i$ (下标为 i) 的公式还可以求化学势 $\mu_i = k_B T \ln \left[\frac{p_i}{k_B T} z_i(T) \right] \left(\frac{h^2}{2\pi m_i k_B T} \right)^{3/2}$. 则 i 组分子的化学势 $\mu_i = RT [\phi_i(T) + \ln p]$.

将其代入前公式, 有: $S = k_B \sum_i N_i (1 - \beta \epsilon_i - \phi_i(T) + \ln p) - k_B \sum_i N_i \ln z_i$. 奇怪的这一部分称为"混合熵".

考虑体系 \rightarrow 稀薄近似. 忽略相互作用. 如果我们考虑粒子数密度不大, 且无长程作用的液体/液体. 此时, 系统的 $H = \sum_i \frac{P_i^2}{2m} + \sum_{i,j} \phi(r_{ij})$.

我们取求平均的巨配分函数 (假设能级 N 个粒子不可分辨的). 从而有 $Z = \sum_{\{N_i\}} \int \prod_i d^3r_i \cdots d^3r_N \int \prod_i d^3p_i \cdots d^3p_N \exp(-\beta \sum_i \frac{P_i^2}{2m}) \cdot \exp(-\alpha_i) \cdot \exp(\frac{\beta}{2} \sum_{i,j} \phi(r_{ij}))$.

通过将后一部分先求出来 $\rightarrow Z = \sum_{\{N_i\}} \left(\frac{z}{N} \right)^N \Omega(N, T, \mu)$. 其中 $z = \exp(-\alpha) = \exp(-\beta \mu)$. $\Omega = \frac{1}{N!} \int \prod_i d^3r_i \cdots d^3r_N \exp(-\beta \sum_{i,j} \phi(r_{ij}))$. 我们要做的是以下复杂的东西: 与之前 Ising model 中高度展开一样, 我们要将上式展开, 并仅用团簇展开求各项.

> 怎样展开? 哪些项起作用? 而那些又忽略? 定义 $f_{ij} = \exp(-\beta \phi(r_{ij})) - 1$, 则位形积分为:

$$Q_N = \frac{1}{h^3} \int \dots \int_{V_0} (1 + f_{12} + f_{13} + \dots + f_{1n} + f_{23} + f_{24} + \dots + f_{2n} + f_{34} + \dots + f_{3n} + \dots) d^3r_1 \dots d^3r_n$$

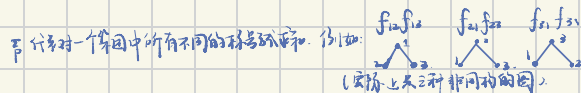
最大的项以1为主, 而互斥的项依此为 $-f_{ij} = -f_{ji}$ 相乘...

□ 将分子划分为“集团”, 对于不同集团内的分子, 积分可以独立进行! (e.g. 计算 f_{ij} 时, 可以看作只有 i, j 两分子存在一起, 从而将 i, j 作整体考虑, 而 i, j 的单独看).

□ 其次, n 个独立点 积分: \bullet (一条边), \bullet (二条边), 或 $|$ (三条边).

从而, 全国上积分可拆为集团上积分. 求一个集团上贡献 (即“集团积分”).

$$b_i(T) = \frac{1}{n_i! V} \int d^3r_1 \dots d^3r_{n_i} \prod_{j \in i} f_{ij}$$



这是可以给出 b_2 : $b_2 = 1$

$$b_2(T) = \frac{1}{2! V} \int d^3r_1 d^3r_2 f_{12} = \frac{1}{2} \int d^3r f_{12}$$

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

我们还有这些图: \bullet (三条边), \bullet (二条边), 或 $|$ (三条边).

现在拆一下自由的大积分:

$$Q_N = \frac{1}{N!} \sum_{\{m_i\}} \frac{N!}{m_1! m_2! \dots m_N!} \prod_i \left(\frac{V \cdot n_i!}{m_i!} b_i(T) \right)^{m_i} \rightarrow \text{在上面的积分是双被拆成项, 例如 } f_{12}, f_{13} \text{ 给出两种不同拆法结构.}$$

n_i 个点的图 出现 m_i 次. 指 n_i 个分子组成的 \Rightarrow 由于积分对全空间进行, 所以每一项的系数一样.

$$\begin{aligned} \text{把这个东西往最初两边走} \quad Z &= \sum_{N=0}^{\infty} \left(\frac{z}{\lambda_T^3} \right)^N Q_N(T, V) \\ &= \left[\sum_{N=0}^{\infty} \left(\frac{z}{\lambda_T^3} \right)^N \right] \left[\sum_{\{m_i\}} \prod_i \left(\frac{V \cdot n_i!}{m_i!} b_i(T) \right)^{m_i} \right] \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{m_i\}} \left(\frac{z}{\lambda_T^3} \right)^N \prod_i \left(\frac{V \cdot n_i!}{m_i!} b_i(T) \right)^{m_i} \\ &= \sum_{\{m_i\}} \left(\frac{z}{\lambda_T^3} \right)^{\sum m_i} \prod_i \left(\frac{V \cdot n_i!}{m_i!} b_i(T) \right)^{m_i} \\ &= \sum_{\{m_i\}} \prod_i \left(\frac{z}{\lambda_T^3} \right)^{m_i n_i} \cdot \frac{[V \cdot b_i(T)]^{m_i}}{m_i!} \\ &= \prod_i \sum_{m_i} \left(\frac{z}{\lambda_T^3} \right)^{m_i n_i} \cdot \frac{[V \cdot b_i(T)]^{m_i}}{m_i!} \\ \Rightarrow Z &= \prod_i \exp \left[\left(\frac{z}{\lambda_T^3} \right)^{n_i} V \cdot b_i(T) \right] \end{aligned}$$

从而立刻产生新热力学量:

$$\frac{PV}{k_B T} = \ln Z \Rightarrow \frac{P}{k_B T} = \frac{1}{V} \left[\left(\frac{z}{\lambda_T^3} \right)^{n_i} V \cdot b_i(T) \right]$$

$$n = \frac{N}{V} = - \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln Z = \sum_i n_i \left[\left(\frac{z}{\lambda_T^3} \right)^{n_i} b_i(T) \right]$$

可得此反解 $z = z(n, T)$, 从而产生物态方程

$$\text{右为代相互作用势为 } \begin{cases} \phi(r) = +\infty \\ \phi(r) = -\phi_0 \left(\frac{r}{r_0} \right)^6 \end{cases} \text{ 时, 以上可得出发德朗德方程}$$

由以上讨论可知, 处理短程相互作用, 无处理条件. 在这里我们简要介绍其中的处理式. 一个重要的不同点: 在平均场理论中, 单个分子推动的动力能很小, 只有在平均位置附近运动

所以在平衡态的时候, 考虑动能. 这时候, N 个全同粒子的配分函数与之前的位形积分: $Q_N(T, V) = \frac{1}{N!} \int \dots \int \exp(-\beta \sum_{i,j} U(r_{ij})) d^3r_1 \dots d^3r_N$

若我们要排出 N 个分子分别为 r_1, \dots, r_N 位置上的概率, 则需要除一个 $N!$ 因子 (因为在求配分函数时, 我们将 $N!$ 个总数计入).

$$\Rightarrow p(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{N! Q_N(T, V)} \exp(-\beta \sum_{i,j} U(r_{ij})) \text{ 可以看作在粒子尺度下的期望}$$

