

Chapter X: 集团展开 (Cluster Expansion)

Intro: 之前所开完的均是理想 or 近似理想的手统, 而实际系统存在相互作用.

在稀薄的实际气体系统, 物理量可写成级数展开形式

主要项为对应理想系统结果, 次要项是相互作用带来的修正.

§1. 经典气体的集团展开

考虑一个单成分, 经典的单原子气体. 势能由 $u_{ij}(r)$ 给出.

因此有 $\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i,j} u_{ij}$, 其中 i, j 求和有 $\frac{N(N-1)}{2}$ 项, u_{ij} 是 $u_{ij}(r_{ij})$, 若为有心力, 则 $u_{ij}(r_{ij})$

那么可写出配分函数. $\Omega_N(V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N}r \exp[-\beta(\sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i,j} u_{ij})]$

其中 $N!$ 为 Gibbs 因子, h^{3N} 为相空间单位体积. 可先对动量积分, 每一动量积分 $(\sqrt{2\pi m kT})^3$

$\Omega_N(V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int d^{3N}r \exp[-\beta(\sum_{i,j} u_{ij})] = \frac{Z_N(V, T)}{N! \lambda^{3N}}$, $Z_N(V, T)$ 为对空间积分, 一般称为位形积分

在无相互作用时, $Z_N(V, T) = V^N$, 此时 $\Omega_N(V, T)$ 恰为经典配分函数.

引入二粒子函数 $f_{ij} = e^{-\beta u_{ij}} - 1$

在 $u_{ij}=0$ 时, $f_{ij}=0$, 在 T 较大时 f_{ij} 很小, 因此期望其可作位形积分的展开

代入位形积分, $Z_N(V, T) = \int d^{3N}r \prod_{i,j} (1+f_{ij}) = \int d^{3N}r [1 + \sum_{i,j} f_{ij} + \sum_{i,j,k,l} f_{ij} f_{kl} + \dots]$

可考虑将积分用图表示, 并且积分时可根据位置不同分解, 图进行同样分解.

引入 N 粒子图: N 个不同圆圈的集合, $i, 1, 2, \dots, N$ 标记, 并以线段连接一些 (或全部) 圆圈连在一起.

若这些线段联于两两不同圈用 $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \dots$ 表示 (代表键), 则任图代表 $\int d^{3N}r (f_{\alpha} f_{\beta} \dots f_{\lambda} \dots)$

由于 N 粒子图与位形积分中的项有一一对应, 因此 $Z_N(V, T) = \text{Sum over all distinct } N\text{-particle graphs}$

进一步为了考虑分解, 引入 l 集团: l 集团: 一个每个粒子均直接 or 间接与其他粒子相连的 l 粒子图 (不可解)

Tip: 若相互作用形式相同, l 集团的某些因子是奇正的.

引入集团积分 $b_l(V, T) = \frac{1}{l! \lambda^{3(l-1)} V} \times (\sum A_{ll} \text{ } l\text{-clusters})$; 且记 $b_l(T) = \lim_{V \rightarrow \infty} b_l(V, T)$

注意到由于左例为 $\frac{1}{V^l}$, 右例为 $\frac{1}{V^{l-1}}$ 积分, 因此 $b_l(T)$ 无量纲, 且 $b_l(T)$ 与 V 无关

V 较大时, 去除孤立粒子的影响, 因为孤立一个粒子, 故其贡献为 0, 故右例到 $\int d^3r$, 即为 V .

在 $V \rightarrow \infty$ 时, $b_l(V, T)$ 与 V 无关, 原因在于, 在相互作用力与 α 呈尺寸时 ($V \rightarrow \infty$).

因此某些 r_i , 其子积分仅在 r_i 附近不为 0, 而 r_i 在大体积区域 (非边界处) 积分均相同, 因此 $\propto V$ 无关.

Ex: 一些简单的集团积分, $b_1(T)=1$, $b_2(T) = \frac{2\pi}{\lambda^3} \int_0^\infty (e^{-u(r)/kT} - 1) r^2 dr$, $u(r)$ 为两粒子势.

$b_3(T) = 2b_2^2 + \frac{1}{6\lambda^6} \int d^3r_0 d^3r_1 d^3r_2 f_{12} f_{13} f_{23}$

引入 $\{m_l\}$, 代表 N 粒子图可被分为 m_l 个 l 集团的组合, 满足 $\sum m_l \times l = N$ (任意展开!)

但事实上 - $\{m_i\}$ 并不代表 - Γ 图. 因此有 $K[S\{m_i\}]$ 指代由 $\{m_i\}$ 代表的所有不同图的和

进一步记 $Z_N(V, T) = \sum'_{\{m_i\}} S[\{m_i\}]$, 其中 \sum' 代表对所有满足 $\sum m_i \times l = N$ 的序列求和

这是一个新的分组方式, 用 l 个团 Γ 来得到对图进行分类. 以下讨论 $S[\{m_i\}]$

$S[\{m_i\}]$ 中的不同图主要由两种原因产生, $\begin{cases} 1^\circ \text{ 各团已给定其团的结构方式不同.} \\ 2^\circ \text{ 各团内部的连接方式 (例如 3 个团有 4 种连接方式)} \end{cases}$

1°. 考虑各团: 给出因子 $\frac{C_N^1 \times C_{N-1}^1 \times \dots \times C_{N-m_1}^1}{m_1!} \times \frac{C_{N-m_1}^2 \times \dots \times C_{N-m_2-m_1}^2}{m_2!} \dots = \frac{N!}{\prod (m_i)! (l!)^{m_i}}$

2°. 考虑各团内部连接方式: 倘若仅有一种连接方式, 那么最后的因子为 $S[\{m_i\}] = \frac{N! (l \text{ 个团数 } Q)^{m_i}}{(m_i)! (l!)^{m_i}}$

但倘若有多种连接方式, 那么仅仅将 l 个团数 Q 改为所有连接方式的数目 Q 即可
而该数为 $l! \lambda^{3(l-1)} V b_l(V, T)$.

最后有 $S[\{m_i\}] = N! / \prod [(m_i)! (l! \times l! \lambda^{3(l-1)} V b_l(V, T))^{m_i}]$ 代入得

$$Z_N(V, T) = N! \lambda^{3N} \sum'_{\{m_i\}} \prod \left\{ \frac{1}{(m_i)!} \left[\frac{V b_l(V, T)}{\lambda^3} \right]^{m_i} \right\} \Rightarrow Q_N(V, T) = \sum'_{\{m_i\}} \prod \left\{ \frac{1}{(m_i)!} \left[\frac{V b_l(V, T)}{\lambda^3} \right]^{m_i} \right\}$$

根据巨正则系综中同样子操作, 由于 $\sum m_i \times l = N$ 的约束不仅求和, 因此转而讨论

$$Q(Z, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} Z^N Q_N(V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum'_{\{m_i\}} \prod \left[\frac{1}{(m_i)!} \left(\frac{Z^l V b_l}{\lambda^3} \right)^{m_i} \right] = \sum_{\{m_i\}} \prod \left[\frac{1}{(m_i)!} \left(\frac{Z^l V b_l}{\lambda^3} \right)^{m_i} \right]$$

$$Q(Z, V, T) = \sum_{m_1, m_2, \dots=0}^{\infty} \left[\prod_{l=1}^{\infty} \frac{1}{(m_l)!} \left(\frac{Z^l V b_l}{\lambda^3} \right)^{m_l} \right] = \prod_{l=1}^{\infty} \left[\sum_{m_l=0}^{\infty} \frac{1}{(m_l)!} \left(\frac{Z^l V b_l}{\lambda^3} \right)^{m_l} \right] = \prod_{l=1}^{\infty} e^{Z^l V b_l / \lambda^3} = e^{\sum_{l=1}^{\infty} Z^l V b_l / \lambda^3}$$

$$\text{即 } \ln Q(Z, V, T) = \frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} b_l(V, T) Z^l = \frac{PV}{kT}$$

在 $V \rightarrow \infty$ 下, 有 $\ln Q \propto V$, $b_l(V, T) \rightarrow b_l(T)$

$$\text{则 } \frac{P}{kT} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} b_l(T) Z^l, \quad \frac{N}{V} = \frac{1}{V} Z \frac{\partial \ln Q(Z, V, T)}{\partial Z} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} l b_l(T) Z^{l-1}$$

此 = 式即 德布-亥姆霍兹的集团展开式, 请在巨正则物态方程

§2. 物态方程的位力展开

上一节的结果张很好地给出汽相物态方程, 但对凝聚现象, 偏离与 1 反相.

可见么由于 1° 对 V 取 ∞ 的过程 2° 对 l 求和的收敛性 3° $b_l(V, T)$ 的收敛性

而出现严重的偏差.

对于汽相, 物态方程可写为 $\frac{PV}{kT} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l(T) \left(\frac{\lambda^3}{V} \right)^{l-1}$, $a_l(T)$ 称为位力系数

$$\text{且可通过级数反解得 } Z = \sum_{l=1}^{\infty} c_l(T) (n \lambda^3)^l \text{ 由此代入可得 } \frac{PV}{kT} = \frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} a_{l+1}(T) \left(\frac{\lambda^3}{V} \right)^l = \sum_{l=1}^{\infty} a_l(T) \left(\frac{\lambda^3}{V} \right)^{l-1}$$

Ex: 写出前几项位力系数由各团数 Q 的表达式.

$$a_1 = b_1 = 1, \quad a_2 = -b_2 = -\frac{2\pi}{\lambda^3} \int_0^\infty [e^{-u(r)/kT} - 1] r^2 dr, \quad a_3 = 4b_2^2 - 2b_3 = -\frac{1}{3\lambda^6} \int d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \text{ 加 } f_1 f_2 f_3$$

以上结果可推广为如下定理.

$$\text{Thm: } a_l(T) = -\frac{l-1}{l} \beta_{l-1} \quad (l \geq 2), \quad \beta_{l-1} := \frac{1}{(l-1)! \lambda^{3(l-1)} V} \times \left(\sum \text{All irreducible } l\text{-clusters} \right)$$

(不可约指一个多连接的粒子团, 即连接任一一对粒子的完全独立且不相交的链代大于一条)

Tip: γ 2 等因也欠不同的, 但 a_1 要经外并; β_1 也欠 γ 元差纲的量. 在 $V \rightarrow \infty$ 时, 除非 V 很弱, 否则 S/V 元

§3. 位力系数的计算.

若一个给定物理系统偏离理想气体较远, 那么仅靠由大 N 给出了 N 给出较好的物态方程.

α. a_2

$a_1 = 1$ 给出了理想气体. 因此首要计算 a_2 , $a_2 = -b_2 = \frac{2\pi}{\lambda^3} \int_0^\infty [1 - e^{-u(r)/kT}] r^2 dr$

因此重要的给出 $u(r)$. 例如 $u(r)$ 是 Lennard-Jones potential: $u(r) = 4\epsilon [(\frac{\sigma}{r})^{12} - (\frac{\sigma}{r})^6]$ 来计算

(i) 在 $r = 2^{1/6}\sigma$ 处有最大位 $-\epsilon$ (ii) $r \ll \sigma$ 处上升至无穷 (排斥) (iii) 远处上升至零 (吸引)

但对实际应用, 排斥和吸引形式不完美, 可简化为 $u(r) = +u_0 (r/r_0)^{12}$ 但排斥吸引很复杂,

只考虑吸引势在远处. 因此有 $u(r) = -u_0 (r/r_0)^6 (r \geq r_0)$

因此, 定性地讲, 可用硬球 + 吸引势来计算 $a_2 = \frac{\pi}{\lambda^3} \left\{ \int_0^{r_0} r^2 dr + \int_{r_0}^\infty [1 - e^{-u_0 (r/r_0)^6 / kT}] r^2 dr \right\}$

若作 $u_0/kT \ll 1$ 的近似, 那么 $a_2 \approx \frac{2\pi n^2}{3\lambda^3} [1 - u_0/kT]$

将其代入展开式, 得到相互作用一阶修正 $p \approx \frac{kT}{v} [1 + a_2 \frac{n^2}{v}] = \frac{kT}{v} [1 + \frac{2\pi n^3}{3v} (1 - \frac{u_0}{kT})]$

Tip: 当然有近似: ① 取到 a_2 ② $u(r)$ 近似 ③ $u_0 \ll kT$

但以上方程给出了范德瓦耳斯方程. $(p + \frac{2\pi n^3 u_0}{3v^2})(v - \frac{2\pi}{3}n^3) = kT$ (用 $v \gg \frac{2\pi}{3}n^3$ 的近似)

对比 $(p + \frac{a}{v})(v - b) = kT \Rightarrow a = \frac{2}{3}\pi n^3 u_0$, $b = \frac{2}{3}\pi n^3 = 4v_0$ (这里 v_0 为 $\frac{4}{3}\pi r_0^3$)

其中 v_0 为半径为 $\frac{1}{2}r_0$ 的球体积. 这里得到 a, b 与 T 无关, 这并不正确.

Extra: 证明: 用 Lennard-Jones 势. 用 $r_0 \in \mathbb{R}$ 给出与上述很吻合的结果.

令 $B_2' = B_2/r_0^3 = a_2 \lambda^3 / r_0^3$, $T' = kT/\epsilon \Rightarrow B_2'(T') = 2\pi \int_0^\infty [1 - e^{-u(r)/T'}] r^2 dr$, $u(r) = (\frac{r_0}{r})^{12} - 2(\frac{r_0}{r})^6$

再定义则又考 $r_0 \in \mathbb{R}$. 但也有例外 (H₂ & He). 对轻的气体, 量子力学效应很严重, 普适性也都会很好

β. $a_n (n \geq 2)$

对硬球而言, 仅考虑硬球势 $u(r) = \begin{cases} 0 & (r > D) \\ \infty & (r \leq D) \end{cases}$, 由此 $f_{ij}(r) = \begin{cases} 0 & (r > D) \\ -1 & (r \leq D) \end{cases}$

此时, $a_2 = -b_2 = \frac{2\pi}{\lambda^3} \int_0^D r^2 dr = \frac{2\pi D^3}{3\lambda^3} = \frac{4v_0}{\lambda^3}$, $v_0 = \frac{4}{3}\pi (D/2)^3$

$a_3 = \frac{5\pi^2 D^6}{18\lambda^6} = \frac{5}{8} a_2^2$, $a_3 = -\frac{1}{3\lambda^6} \int d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 f_{12} f_{13} f_{23}$.

可先固定 \vec{r}_1 , 故看变化 \vec{r}_3 使 $r_{13}, r_{23} < D$, 首先 $r_{12} < D$

故看 \vec{r}_3 变化, 对 \vec{r}_3 积分后 \vec{r}_1 约为一个双球壳的体积, 为 $D - \frac{1}{2}r_{12}$

对 \vec{r}_3 积分给出 $\frac{2\pi}{3} (3D - D + \frac{1}{2}r_{12})(D - \frac{1}{2}r_{12})^2 = \frac{2\pi}{3} (\frac{1}{8}r_{12}^3 - \frac{3}{2}D^2 r_{12} + 2D^3)$

故看对 \vec{r}_2 积分, $\Rightarrow a_3 = \frac{1}{3\lambda^6} \times 4\pi \int_0^D r^2 \times \frac{2\pi}{3} (\frac{1}{8}r^3 - \frac{3}{2}D^2 r + 2D^3) dr = \frac{5\pi^2 D^6}{18\lambda^6}$

之后可 a_{10} 也能数值计算. 若用 $\eta = \pi n D^3 / 6$ (堆积因子)

但在 1967 年给出另一种物态方程, $\frac{p}{nkT} \approx \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3}$, 它给出的与实验最近已知位力系数

$$\frac{p}{nkT} = 1 + 4\eta + 10\eta^2 + 18.364768\eta^3 + 28.22445\eta^4 + 39.81545\eta^5 + 53.3418\eta^6 + 68.534\eta^7 + 85.805\eta^8 + 105.8\eta^9 + \dots$$

它很好地符合用玻球在 $0.075 \sim 0.49$ 下的流相, 在此范围内 干结相. 为流相和
有良好平均相大小且为固体.

§4. 关于集团展开的一般评述

α. General calculate

在推广至量子系统时, 会遇到一些困难.

对于很大的一类系统例如量子与经典, 全同或非全同, 全同子或非全同子, 上下自旋均成立.

假设 (i) 系统处于全同 (ii) 对一系统有 N 位, 可以求出 $\Omega_N(V, T)$

$$\text{一般地, 系统的巨配分函数为 } \Omega(z, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \Omega_N(V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{Z_N(V, T)}{N!} \left(\frac{z}{\lambda^3}\right)^N$$

引入位形积分 $Z_N(V, T) \equiv N! \lambda^{3N} \Omega_N(V, T)$, 类似经典的定义. 并取 $z_0 = 1$.

$$\text{则 } \beta \mu = \ln \Omega = \ln \left(1 + \frac{z_1}{1!} \left(\frac{z}{\lambda^3}\right)^1 + \dots\right) = \frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l$$

因此若以 b_l 为集团系数, 则 Ω 可表为 z_n 的组合

$$\text{例如, } b_1 = \frac{1}{V} z_1 = 1, \quad b_2 = \frac{1}{2! \lambda^6 V} (z_2 - z_1^2), \quad b_3 = \frac{1}{3! \lambda^9 V} (z_3 - 3z_1 z_2 + 2z_1^3), \dots$$

可以看见, 这个形式与 b_l 的定义很依, 因此也期望, 在 $V \rightarrow \infty$ 时, b_l 也与 V 无关.

因此有在 $V \rightarrow \infty$ 时, $b_l = \frac{1}{l! \lambda^l} \times (z_l \text{ 的 } V \text{ 展开中 } V^1 \text{ 的系数})$, 由于 z_l 与 V 成正比, 所以 b_l 与 V 无关.

$$\text{Thm. Thiele 半不变量: 括号中的表达式, } ()_l = b_l \times (l!) \lambda^{3(l-1)} \times V = l! \sum_{\sum m_i = l} (-1)^{\sum m_i - 1} \left[(l! m_i - 1)! \prod_i \frac{(z_i / \lambda^3)^{m_i}}{m_i!} \right]$$

其中 \sum' 代表对满足 $\sum_{i=1}^l i \times m_i = l$ 的序列求和.

可以看见, 这里的式子与反解级数式很类似.

$$\text{Exm: 这可以由 } Z_m = m! \lambda^{3m} \Omega_m = m! \lambda^{3m} \sum_{\sum m_i = m} \left\{ \prod_i \frac{1}{i!} \left(\frac{V b_i \lambda^3}{m_i!} \right)^{m_i} \right\} \text{ 给出}$$

β, a_l and β_{l-1}

$$\text{鉴于用 } b_l \text{ 表示的 } \beta \mu T \text{ 的 } \frac{1}{V} \text{ 的表达式, 可以得到 } \frac{\beta \mu T}{V} = \int_0^z \frac{1}{v(z)} \frac{dz}{z}.$$

$$\text{引入 } x = \frac{\lambda^3}{v}, \text{ 则根据 } N \text{ 的用 } b_l \text{ 表示, 有 } \chi(x) = \sum_{l=1}^{\infty} l b_l x^l$$

$$\text{该式的逆关系可以写成 } z(x) = x e^{-\varphi(x)}, \text{ 由于 } x \rightarrow 0 \text{ 时 } x \propto z, \text{ 则有 } \lim_{x \rightarrow 0} \varphi(x) = 0.$$

因此有展开 $\varphi(x) = \sum_{k=1}^{\infty} \beta_k x^k$, 这里的 β_k 称为不可约集团系数

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{\beta \mu T}{V} &= \int_0^x \frac{x}{\lambda^3} d[\ln x - \varphi(x)] = \int_0^x \frac{x}{\lambda^3} \left(\frac{1}{x} - \varphi'(x) \right) dx = \frac{x}{\lambda^3} - \int_0^x \frac{x}{\lambda^3} \varphi'(x) dx = \frac{x}{\lambda^3} - \sum_{k=1}^{\infty} \int_0^x \frac{1}{\lambda^3} k \beta_k x^{k-1} dx \\ &= \frac{x}{\lambda^3} \left[1 - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k}{k+1} \beta_k x^k \right] = \frac{1}{v} \left[1 - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k}{k+1} \beta_k \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^k \right] \end{aligned}$$

$$\text{对比 } \frac{\beta \mu T}{V} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l(T) \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^{l-1} = 1 + \sum_{l=1}^{\infty} a_{l+1}(T) \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^l \Rightarrow a_{l+1}(T) = -\frac{l}{l+1} \beta_l(T), (l \geq 1)$$

Tip: 由于推广至用 P 与 N 的集团展开式, 因此类似上, b_l 由 β_k 表示 β_k . ($\frac{\lambda^3}{v} = \sum_{l=1}^{\infty} l b_l x^l$ 且 $z = x e^{-\varphi(x)}$)

$$\text{Thm: } z(x) = x / f(x) \text{ 的解为 } \chi(z) = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{z^j}{j!} \left[\frac{d^{j-1}}{d s^{j-1}} f(s) \right] \Big|_{s=0}. \text{ (Lagrange)}$$

证明见附.

因此令 $f(x) = e^{\varphi(x)} = e^{\sum_{k=1}^{\infty} \beta_k x^k} = \prod_{k=1}^{\infty} e^{\beta_k x^k}$, $[f(z)]^j = \prod_{k=1}^{\infty} e^{j\beta_k z^k}$

$\frac{d^{j-1}}{dz^{j-1}} \left[\prod_{k=1}^{\infty} e^{j\beta_k z^k} \right] = (j-1)! \times \left\{ \prod_{k=1}^{\infty} \left[\sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{i!} (j\beta_k z^k)^i \right] \right\}$ 中的 $(j-1)!$ 与 z 的系数 $= (j-1)! \times \prod_{k=1}^{j-1} \sum_{m_k \geq 0} \frac{1}{(m_k)!} (j\beta_k)^{m_k}$, $\Sigma': \Sigma k m_k = j-1$

因此 $\chi(z) = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{z^j}{j} \left[\prod_{k=1}^{j-1} \left(\sum_{m_k \geq 0} \frac{1}{(m_k)!} (j\beta_k)^{m_k} \right) \right]$, 又有 $\chi(z) = \frac{\lambda^2}{z} = \sum_{j=1}^{\infty} j b_j z^j$

$\Rightarrow b_j = \frac{1}{j} \prod_{k=1}^{j-1} \sum_{m_k \geq 0} \frac{1}{(m_k)!} (j\beta_k)^{m_k}$ ($j \geq 2$, Σ' 为对所有满足 $\Sigma k m_k = j-1$ 的 $\{m_k\}$ 求和)

Tip: 其递推表达式很晚得到, $\beta_i = \sum_{m_i \geq 0} (-1)^{+\Sigma m_i} \frac{(i-1+\Sigma m_i)!}{i!} \prod \frac{(i b_k)^{m_k}}{(m_k)!}$, Σ' 为对所有 $\sum_{k=2}^{i-1} (i-1+m_k) = i$ 的 $\{m_k\}$ 求和

注意到, 对因 λ , $\{m_k\}$ 按后所出现在 $m_{k+1} = 1$, 即 b_{k+1} 上, 即递推表达式中按后 b_k

同时 b_{k+1} 中按后也用到 β_k

a_k 由 b_k 与 b_{k+1} 确定.

§2. 第二位力子核的精确处理.

α. 一般理论

根据相互作用势精确得到量子力学系统的第二位力子核 (通过微扰理论)

按 §1 中, $b_2 = -a_2 = \frac{1}{2\lambda^3 V} (Z_2 - Z_1^2)$. 记无相互作用系统有 $b_2^{(0)} = -a_2^{(0)} = \frac{1}{2\lambda^3 V} [Z_2^{(0)} - (Z_1^{(0)})^2]$

进一步, 由于 $Z_1 = Z_1^{(0)} = V \Rightarrow b_2 - b_2^{(0)} = \frac{1}{2\lambda^3 V} (Z_2 - Z_2^{(0)}) = \frac{\lambda^3}{V} (Q_2 - Q_2^{(0)}) = \frac{\lambda^3}{V} \text{Tr} (e^{-\beta \hat{Q}_2} - e^{-\beta \hat{Q}_2^{(0)}})$

其中 $\hat{Q}_2 = \frac{P_1^2 + P_2^2}{2m} + U(\vec{R}_1, \vec{R}_2)$, $\hat{Q}_2^{(0)} = \frac{P_1^2 + P_2^2}{2m}$ (假设无自旋以及自旋相互作用)

为了求出 $b_2 - b_2^{(0)}$, 应该得到 \hat{Q}_2 的所有本征值. 首先进行质心坐标与相对坐标的变换

$\vec{R} = \frac{1}{2}(\vec{r} + \vec{R})$, $\vec{r} = \vec{R} - \vec{R}$, 并利用 $u = u(\vec{r}) \Rightarrow \hat{Q}_2 = -\frac{\hbar^2}{4m} \nabla_{\vec{R}}^2 + (-\frac{\hbar^2}{m} \nabla_{\vec{r}}^2 + u(\vec{r})) = (\hat{Q}_2)_c + (\hat{Q}_2)_r$

由此子核解为 $\psi_{\alpha}(\vec{R}, \vec{r}) = \psi_j(\vec{R}) \psi_n(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{P}_j \cdot \vec{R})/\hbar} \psi_n(\vec{r})$, $E_{\alpha} = E_n + \frac{P_j^2}{4m}$, P_j 为动量, $(\hat{Q}_2)_r \psi_n(\vec{r}) = E_n \psi_n(\vec{r})$

$b_2 - b_2^{(0)} = \frac{\lambda^3}{V} \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}} - e^{-\beta E_{\alpha}^{(0)}} = \frac{\lambda^3}{V} \sum_{j,n} e^{-\beta \frac{P_j^2}{4m}} (e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_n^{(0)}}) = 2\sqrt{2} \sum_n [e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_n^{(0)}}]$

对无相互作用, $E_n^{(0)} = \frac{P_n^2}{m} = \frac{\hbar^2 k_n^2}{m}$, 若令 k 为标值的 $g^{(0)}(k) = V \frac{k^2}{2\pi^2}$.

对有相互作用, E_n 可能有一部分态散谱 (吸引, 二体束缚态) 记为 E_B . 连续谱记作 $E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{m}$, 若令 k 为 $g(k)$

$b_2 - b_2^{(0)} = 2\sqrt{2} \sum_B e^{-\beta E_B} + 2\sqrt{2} \int_0^{\infty} e^{-\beta \hbar^2 k^2/m} [g(k) - g^{(0)}(k)] dk$.

★ 球对称条件

若进一步有 $u(\vec{r}) = u(r)$ 则相对波函数可写为 $\psi_{klm}(\vec{r}) = A_{klm} \frac{\chi_{kl}(r)}{r} Y_l^m(\theta, \varphi)$

且考虑到对 Bosons, $\psi(-\vec{r}) = \psi(\vec{r})$, Fermions, $\psi(-\vec{r}) = -\psi(\vec{r})$, $Y_l^m(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^m Y_l^m(\theta, \varphi)$ 得 $\begin{cases} \text{Bosons 仅取 } l \text{ 为偶} \\ \text{Fermions 仅取 } l \text{ 为奇} \end{cases}$

假设边界条件可写为 $\chi_{kl}(R_0) = 0$ (只取 R_0 不至于) 则相对 $\chi_{kl}(r)$ 渐近形式 $\sim \sin(kr - \frac{1}{2}l\pi + \eta_l(k))$

Tip: 对于中心势, $[\hat{H}_0, L^2], [\hat{H}_0, L_z] = 0$. 因此有特征态 $|k, l, m\rangle$ 对 L 特征值 $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m}$, $l(l+1)\hbar^2$, $m\hbar$.

对应波函数 ψ 为分波, 渐近行为 差一个相移

因此有边界给出 $kR_0 - \frac{1}{2}l\pi + \eta_l(k) = n\pi$, 这给出了波数 k 的分波 l 的相移.

$g_l(k) = \frac{2l+1}{4k} = (2l+1) \times \left[\frac{\pi}{(kR_0 + \frac{d\eta_l}{dk})} \right]^{-1} = \frac{2l+1}{\pi} (R_0 + \frac{d\eta_l}{dk})$ (注意 $g_l(k)$ 含义, $g_l(k)dk$ 代表 l 波在 k 范围内贡献, 所以 l 是标量)

$\Rightarrow g(k) = \sum_l g_l(k)$, for Bosons, $l \in \text{偶}$, for Fermions, $l \in \text{奇}$

又有 R_0 问题与通过无相互作用内 $g^{(0)}(k) = \sum_l g_l^{(0)}(k) = \sum_l \frac{2l+1}{\pi} R_0 \Rightarrow g(k) - g^{(0)}(k) = \sum_l \frac{2l+1}{\pi} \frac{d\eta_l(k)}{dk}$

最终得 $b_2 - b_2^{(0)} = 2\sqrt{\frac{2\pi}{m}} e^{-\beta \epsilon_B} + \frac{2\sqrt{2\pi}}{\pi} \sum' (2l+1) \int_0^\infty e^{-\beta \hbar^2 k^2 / 2m} \frac{\partial \eta(k)}{\partial k} dk$

其中 $\eta(k)$ 原则上对于任意给定的 $u(r)$ 均有定义

Extra! $b_2^{(0)}$: ① 实际上, 根据 $b_2^{(0)} = -a_2^{(0)}$, 参见 Chapter VII, VIII 中已讨论的理气 Bose, Fermi Gas 的展开

$b_2^{(0)} = \eta^{(1)} e^{-\beta \epsilon_B}$ 且 $b_2^{(0)} = \frac{\eta}{4\sqrt{2}}$. 当然, 直接计算 $b_2^{(0)} = \frac{2^3}{V} (\Omega_2^{(0)} - \frac{1}{2} (\Omega_1^{(0)})^2)$, $\Omega_2^{(0)} = \text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}_2^{(0)}})$ 也有计算

② 此外还可以, 用估计 $u(r) = -kT \ln[1 + \eta \exp(-2\pi r^2/\lambda^2)]$ 代入经典态

$b_2^{(0)} = \frac{2\pi}{\lambda^3} \int_0^\infty [e^{-u(r)/kT} - 1] r^2 dr = \frac{\eta}{4\sqrt{2}}$ 也得到正确结果

β. 硬球势例子.

令 $u(r) = \begin{cases} +\infty & (r < D) \\ 0 & (r > D) \end{cases}$, 这种相态估计为 $\eta(k) = \arctan(\frac{j_0(kD)}{kD})$, j_0 称为球贝塞尔函数

对不同 L 的 $\eta(k)$ 按照量级展开, 且一般有 $D < \lambda$. 这样得到 $b_2 - b_2^{(0)}$ 按 $(\frac{D}{\lambda})$ 展开. 因为 $\eta(k)$ 中仅含几项所以

例如至 $(kD)^5$, $\eta_0(k) = -kD$, $\eta_1(k) = -kD + \arctan(kD) = -\frac{(kD)^3}{3} + \frac{(kD)^5}{5} + \dots$, $\eta_2(k) = -\frac{(kD)^5}{45} + \dots$

(kD 为能与波长 λ 比较, 也有假设, 为使对短程势适用 ($R_0 \ll \lambda$), 又有 η_1 个修正项, 判据为 $k \sim kD$)

其针对硬球势, 显然不存在矛盾

最终有 $b_2 - b_2^{(0)} = -2(\frac{D}{\lambda}) - \frac{10}{3}\pi^2 (\frac{D}{\lambda})^5 + o((\frac{D}{\lambda})^5)$ (Bosons)

$= -6\pi(\frac{D}{\lambda}) + 18\pi^2 (\frac{D}{\lambda})^5 + o((\frac{D}{\lambda})^5)$ (Fermions)

之与经典硬球势也计算得 $b_2 = b_2 - b_2^{(0)} = -\frac{2\pi}{3}(\frac{D}{\lambda})^3$, 且和用最估计都产生了变化.

§6. 量子力学与配分函数的展开.

基本方法: 一种适于给定系统的 厄密函数展开的方案.

经典里, 将厄密函数展开, 进而将配分函数展开 这方案在量子上相同.

考虑一个封闭于体积 V 的盒内的 N 个全同粒子组成的量子力学系统, $\hat{H}_N = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum u(\vec{r}_i)$

$Q_N(V, T) = \text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}_N}) = \sum_{\epsilon} e^{-\beta \epsilon}$

如果以正交的 $|\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N\rangle$ 为基函数 (且 $|\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\rangle$ 归一化的 $|\psi\rangle$, $\langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N | \psi \rangle = \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$)

所有 $Q_N(V, T) = \int d^{3N}r \sum_{\epsilon} \psi_{\epsilon}^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \psi_{\epsilon}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) e^{-\beta \epsilon}$

若引入 $\hat{W}_N = N! \lambda^{3N} e^{-\beta \hat{H}_N}$, 则有 $Q_N(V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \text{Tr}(\hat{W}_N) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int d^{3N}r W_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$

可以看出, $\text{Tr}(\hat{W}_N)$ 才是位形积分 $Z_N(V, T)$ 的对应, 且 $W_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d^{3N}r$ 为粒子位置处于 $d^{3N}r$ 处系数的量级

Properties: $W_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ 的几点性质 (以下角标 $\vec{r}_i = 1, \vec{r}_i' = 1'$)

(i) $\langle 1' | W_1 | 1 \rangle = e^{-\pi |\vec{r}_1' - \vec{r}_1|^2 / \lambda^2}$ (对单粒子, 无相互作用)

$\langle 1' | W_1 | 1 \rangle = \lambda^3 \sum_{\epsilon} \psi_{\epsilon}^*(\vec{r}_1') \psi_{\epsilon}(\vec{r}_1) e^{-\beta \epsilon} = \lambda^3 \times \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} [e^{i(\vec{r}_1' - \vec{r}_1) \cdot \vec{k} / \hbar} \times e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_1 / \hbar}] e^{-\beta \hbar^2 k^2 / 2m}$
 $= \frac{\lambda^3}{V} \times \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty p^2 e^{i p |\vec{r}_1' - \vec{r}_1| \cos \theta / \hbar - \beta p^2 / 2m} = e^{-\pi |\vec{r}_1' - \vec{r}_1|^2 / \lambda^2}$

能方法对奇异性也适用。不过该方法用于正负子流仍较复杂。

§7. 关联和散射

Intro: 相与空间序。

气体分子几乎无关联：稠密液体中，分子间有强空间排斥，强关联，并有短程序，但长程迅速衰减。

晶体中，粒子间位置很相关，有长程序，不是随距离衰减至零。

在临界点处，系统呈现出介于短程与长程间序（长程序）**关联以幂律律衰减。**

（除了位置关联，还有取向关联，例如液晶的粒子取向的空间关联）

1D晶体体短程，铁磁与反铁磁中长程，临界点处关联随幂律衰减）

α. 关联函数。

对粒子 k, i 符号， $\langle \rangle$ 表示统计平均（系综平均）

① 用以下定义单粒子数密度 $n_1(\vec{r}) = \langle \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \rangle$

这定义了局域概率密度 $n_1(\vec{r}) d\vec{r}$ 是在 $d\vec{r}$ 体积内找到一个粒子的概率。

若系综平均不变，则 $n_1(\vec{r}) = n = \langle N \rangle / V$ ， $\int n_1(\vec{r}) d\vec{r} = \langle N \rangle$

② = 体数密度定义为 $n_2(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \rangle$

$n_2(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'$ 表示在 \vec{r} 处 $d\vec{r}$ 内 \vec{r}' 处 $d\vec{r}'$ 内找到一个与另一个粒子的概率。

在稀薄气体中， $|\vec{r} - \vec{r}'| \rightarrow \infty$ 时，无相互（作用）元关联， $n_2(\vec{r}, \vec{r}') \rightarrow n_1(\vec{r}) n_1(\vec{r}')$ ，与之前差文重要的

$\int n_2(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' = \langle N \times (N-1) \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle$ 。若体系有平均与短程不变性，用归

经典理想气体的对关联函数 $g(r) = 1$ 。

$n_2(\vec{r}, \vec{r}') = n_2(|\vec{r} - \vec{r}'|) = n^2 g(|\vec{r} - \vec{r}'|)$ ， $g(r)$ 为对关联函数。此时在不存在关联时 $g(r) \rightarrow 1$ ，存在时 $g(r) \neq 1$ 。

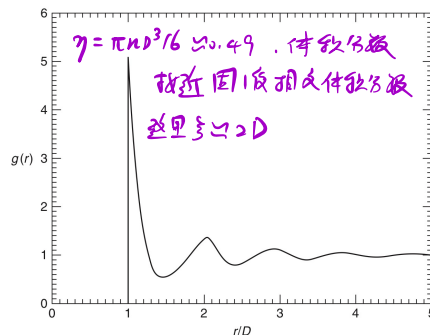
在三维中，在任一粒子半径为 r ，厚度为 dr 的球壳中发现另一个粒子的概率为 $4\pi n^2 g(r) dr$ 。

Ex. 硬球势的关联函数

可以看出，在 $r < D$ 时，不可能在相距 r 处找到粒子， $g(r) = 0$ 。

在 $r > D$ 时，会先较大，再以指数趋于1，这是所有有固定流体的典型行为

短程序， $g(r) - 1 \sim e^{-r/\xi}$ ， ξ 称为关联长度。



Extra: 对关联函数的应用

势能 $U_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i < j} u(r_{ij})$ 。对于经典流体中，压强 $P = \langle r \frac{\partial U}{\partial r} \rangle$ 满足 $\frac{PV}{NkT} = 1 - \frac{1}{3NkT} \langle \sum_{i < j} r_{ij} \frac{\partial U}{\partial r_{ij}} \rangle$

这里由另一种方式给出。正如下式里， $P = -(\frac{\partial A}{\partial V})_{T,N} = kT \frac{\partial \ln Q_N}{\partial V} = kT \frac{1}{Z_N} (\frac{\partial Z_N}{\partial V})_{T,N}$ 。（注意符号相反）

$Z_N = \int d^N \vec{r} e^{-\beta \sum_{i < j} u(r_{ij})}$ ，对体元的 d 维积分 \vec{r} 做代换 $\vec{s} = \frac{1}{V^{1/d}} \vec{r}$ 来将积分域变为单位体元

$\Rightarrow Z_N = V^N \int d^N \vec{s} e^{-\beta \sum_{i < j} u(V^{1/d} s_{ij})}$ ，这时积分域变为单位体元。

$(\frac{\partial Z_N}{\partial V})_{T,N} = \frac{N}{V} Z_N - \beta V^{N-1} \int d^N \vec{s} (\sum_{i < j} \frac{\partial u}{\partial r_{ij}} \frac{1}{d} r_{ij}) e^{-\beta \sum_{i < j} u(r_{ij})} = \frac{N}{V} Z_N - \frac{\beta}{V} \int d^N \vec{r} (\sum_{i < j} \frac{\partial u}{\partial r_{ij}} \frac{1}{d} r_{ij}) e^{-\beta \sum_{i < j} u(r_{ij})}$

根据 $n_2(\vec{r}, \vec{r}') = n^2 g(\vec{r}, \vec{r}')$ 且平均的 $\langle \delta(\vec{r}-\vec{r}') \delta(\vec{r}-\vec{r}_j) \rangle$, $n_2(\vec{r}, 0) = n^2 g(r)$ $\Rightarrow g(r) = \frac{1}{n^2} \langle \sum_j \delta(\vec{r}-\vec{r}_j) \delta(\vec{r}-\vec{r}_j) \rangle$

$$\int \frac{du}{dr} \times r g(r) d\vec{r} = \int \frac{1}{n^2} \langle \sum_j \frac{du}{dr} r \delta(\vec{r}-\vec{r}_j) \delta(\vec{r}-\vec{r}_j) \rangle = \sum_j \frac{1}{n^2} \langle \frac{du}{dr} r \delta(\vec{r}-\vec{r}_j) \rangle$$

$$= \frac{2}{n^2} \int (\sum_j \frac{du}{dr_j} r_{ij}) e^{-\beta \sum_j u(r_{ij})} d^N \vec{r} \times \frac{1}{Z_N V}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial Z_N}{\partial V} \right)_{N,T} = \frac{N}{V} Z_N - \frac{\beta n^2 Z_N V}{V} \int \frac{du}{dr} \times r g(r) d\vec{r} \Rightarrow p = nkT \left[1 - \frac{n}{2kTd} \int \frac{du}{dr} r g(r) d\vec{r} \right], \text{即位力物态方程}$$

Tip: 适用于已知对关联函数 or 其近似表达式来作并压强

固有(流体内部) $U(N, V, T) = \langle \mathcal{H} \rangle = \frac{d}{2} N kT + \frac{n}{2} N \int u(r) g(r) d\vec{r}$

对关联函数包含物态方程全部热力学行为所需统计信息

压强与物态方程: $\gamma_T \times nkT = \frac{\gamma_T}{(\gamma_T)_{ideal}} = 1 + n \int (g(r)-1) d\vec{r} = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle}$

β. 散射

①. 静态结构因子

利用(低)弹性散射, 可以从中得到上述关联函数. 假设有入波矢为 \vec{k} , 散射波为 \vec{k}' 的单色平面波入射.

那么位于 \vec{r}_i 处的粒子在 \vec{r} 处振幅为 $\Psi_i(\vec{r}) = \phi_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{r}-\vec{r}_i)} f(\vec{r})$ $f(\vec{r})$ 为粒子的形状因子. $\vec{r} = -\vec{r}_0 + \vec{r}_j$

那么若求总振幅为 $\Psi(\vec{r}) = \sum_i \Psi_i(\vec{r})$. 并利用假设 $R \gg r_i \Rightarrow \Psi(\vec{r}) \approx \phi_0 f(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_0} \sum_j e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}_j}$

$|\Psi(\vec{r})|^2 = |\phi_0|^2 |f(\vec{r})|^2 \sum_j e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{r}-\vec{r}_j)}$, 那么的含义是散射波 \vec{r} 的波功, 写为

$\langle |\Psi(\vec{r})|^2 \rangle = |\phi_0|^2 |f(\vec{r})|^2 \langle \sum_j e^{-i\vec{k}' \cdot (\vec{r}-\vec{r}_j)} \rangle = N |\Psi_i(\vec{r})|^2 S(\vec{r})$. 引入静态结构因子 $S(\vec{r}) = \frac{1}{N} \langle \sum_j e^{-i\vec{k}' \cdot (\vec{r}-\vec{r}_j)} \rangle$

进一步的, 若材料有干涉不及自平均同个手, 那么有

$$S(\vec{r}) = S(\vec{r}) = \frac{1}{N} \langle \sum_j \int d\vec{r}' d\vec{r}'' e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}''} \delta(\vec{r}-\vec{r}') \delta(\vec{r}-\vec{r}'') \rangle = \frac{1}{N} \langle \sum_j 1 \rangle + \frac{1}{N} \int d\vec{r}' d\vec{r}'' e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{r}-\vec{r}')} \langle \sum_j \delta(\vec{r}-\vec{r}') \delta(\vec{r}-\vec{r}'') \rangle$$

$$= 1 + \frac{1}{N} \int d\vec{r}' d\vec{r}'' e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{r}-\vec{r}')} n_2(\vec{r}, \vec{r}') = 1 + \frac{n}{V} \int d\vec{r} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} g(r)$$

即 $S(\vec{r}) = 1 + n \int d\vec{r} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} g(r)$. 仅需干涉不及.

若引入 $g(r)-1 = h(r)$, 则可进一步写为 $S(\vec{r}) = 1 + n \int d\vec{r} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} h(r) + N \delta_{\vec{r},0}$.

对干涉性散射, $k = 2\pi \sin(\theta/2)$, $0 < \vec{k}, \vec{k}'$ ($k=k_0$) (θ 为散射角, \vec{r} 为 0 的矢量, 散射-取元影响)

若令 \vec{r} 取 0 成分: $\lim_{\vec{r} \rightarrow 0} S(\vec{r}) = 1 + n \int h(r) d\vec{r} = \frac{\gamma_T}{(\gamma_T)_{ideal}} = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle}$. 即为涨落-压缩率关系. (涨落-压缩率关系于低维极限)

②. 来自晶状固体的散射

$S(\vec{r}) = N \sum_j \delta_{\vec{r}, \vec{r}_j}$, \vec{G} 为倒格矢 (对完美晶体)

但由于存在热扰动: 例如, 将格点 \vec{r} 处原子位置记为 $\vec{r} + \vec{u}(\vec{r})$. 此时叫位移, $\propto \langle |\vec{u}(\vec{r})|^2 \rangle$

根据高斯公式 $S(\vec{r}) = \frac{1}{N} \langle \sum_j e^{-i\vec{k}' \cdot (\vec{r}-\vec{r}_j)} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{r}} e^{-i\vec{k}' \cdot (\vec{r}-\vec{r})} \langle e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{u}(\vec{r})-\vec{u}(\vec{r}))} \rangle$

根据 Bloch 定理, 若 \mathcal{H} 内为谐振子相互作用, 那么由于 $\vec{u}(\vec{r}) - \vec{u}(\vec{r}') = \vec{r}_j$ 为 $1/2$, 则有

$\langle e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{u}(\vec{r})-\vec{u}(\vec{r}'))} \rangle = e^{-\frac{1}{2} \langle |\vec{k}' \cdot (\vec{u}(\vec{r})-\vec{u}(\vec{r}'))|^2 \rangle}$, 若近似为 $\vec{u}(\vec{r})$ 与 $\vec{u}(\vec{r}')$ 无关联, 则有 $\frac{1}{2} \langle |\vec{k}' \cdot (\vec{u}(\vec{r})-\vec{u}(\vec{r}'))|^2 \rangle = \frac{1}{2} k'^2 \langle u^2 \rangle$

$$\Rightarrow S(\vec{k}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} e^{-\frac{1}{2}k^2 \langle u^2 \rangle} = N \sum_{\vec{G}} \delta_{\vec{k}, \vec{G}} e^{-\frac{1}{2}G^2 \langle u^2 \rangle}, \quad e^{-\frac{1}{2}G^2 \langle u^2 \rangle} \text{ 为 Debye-Waller 因子}$$

Tip: 至少在三维中, 热涨落不改长程序, 但二维低温热涨落破坏其长程序

(且有短程相互作用的粒子组成的任何二维系统无长程晶序)

= (任何固体的空间平移关联呈幂次衰减, 但仍保有晶格取向的长程关联

这使 $S(k)$ 中出现幂奇点而非 δ 奇点, 这杆的因付 g_k 通过而非 k -T 连续相变而非由 $-T$ -驱动达成。

介于中间的 hexatic 相有短程平移长程取向关联