

مروری بر مکانیک آماری

وحید کریمی پور- دانشکده فیزیک - دانشگاه صنعتی شریف

۱۸ آذر ۱۴۰۴

۱ مقدمه

برای آن دسته از دانشجویانی که در درس های ترمودینامیک و مکانیک آماری یک و دو همراه ما نبوده اند، این درس مروری است بر اصول اساسی مکانیک آماری. طبیعتاً این مرور جایگزین خود این درس ها نخواهد بود و تنها برای یادآوری اصول اساسی و چگونگی استفاده از این اصول کاربرد دارد. فایده این مرور این است که دانشجو می تواند بقیه درس های مکانیک آماری ۳ را دنبال کند. اما برای فهم دقیق مبانی مکانیک آماری دانشجو می بایست به درسنامه های کامل این درس مراجعه کند.

۲ آنزامل میکروکانونیک

در آنزامل میکروکانونیک فرض ما این است که سیستم مورد نظر ما که به تعادل رسیده است یک سیستم بسته است که با محیط پیرامون خود مبادله انرژی نمی کند یعنی انرژی آن مقدار ثابت U یا مقداری بین U و $U + dU$ است که در آن ΔU بسیار بسیار کوچکتر از U است. اگر

$\Omega(U, N, V)$ را بتوانیم برای چنین سیستمی حساب کنیم که در آن V دیگر پارامترهای فزونور سیستم هستند، آنگاه خواهیم داشت

$$S(U, N, V) = k \ln \Omega(U, N, V)$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N, V}$$

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N, U}.$$

معمول این است که در ابتدا روابط ترمودینامیکی را برای یک سیستم هیدرواستاتیک (گاز یا مایع) می نویسیم، چرا که با این نوع سیستم ها بیشتر از بقیه آشنایی داریم و اطراف ما نیز پر از این نوع سیستم هاست. در این سیستم ها P ، و V فشار و حجم هستند که ترکیب آنها به صورت $-PdV$ کار انجام شده روی سیستم را بیان می کنند.

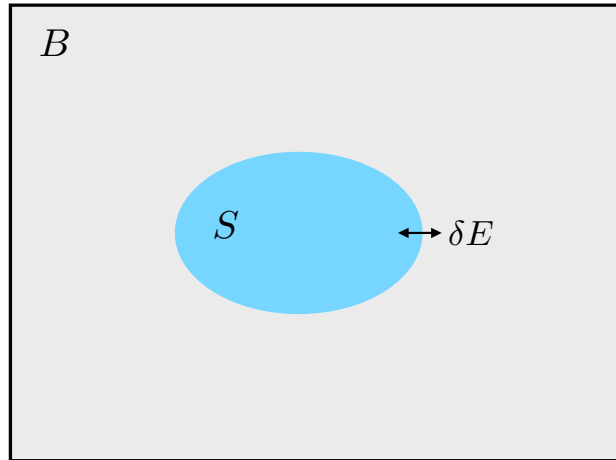
$$dU = dQ + dW = TdS - PdV, \quad (۱)$$

در هر سیستم ترمودینامیکی دیگری مشابه این کمیت ها نیز وجود دارد.

حال بیایید فرض کنیم که سیستم مورد نظر ما به جای آنکه یک مقدار مشخص انرژی داشته باشد، در یک دمای مشخص قرار گرفته است. قرار گرفتن در یک دمای مشخص به معنای این است که سیستم ما با یک منبع حرارتی در دمای ثابت T به حال تعادل رسیده است و منبع حرارتی نسبت به خود سیستم بسیار بسیار بزرگ است و در واقع محیط نسبت به سیستم بی نهایت بزرگ است به نحوی که تبادل انرژی سیستم با منبع هیچ گونه تغییری در دمای منبع ایجاد نمی کند. از آنجا که سیستم ما با یک منبع حرارتی در تماس است دیگر نمی توانیم بگوییم که انرژی آن مقدار ثابتی است، بلکه سیستم و منبع با هم مبادله انرژی می کنند. نکته مهم آن است که می توان سیستم و منبع را با هم به عنوان یک سیستم بسته با انرژی ثابت در نظر گرفت، شکل (۱).

هم چنین باید دقت کنیم که منبع از سیستم بسیار بزرگ تر است. حال از خود می پرسیم احتمال آنکه سیستم در یک میکروحالت به خصوص i باشد چقدر است؟ از آنجا که سیستم بعلاوه منبع یک سیستم بسته است می توانیم هم چنان از اصل موضوع مکانیک آماری استفاده کنیم و پاسخ این سوال را بیابیم. بیایید به مثال ساده زیر که اصطلاحاً به آن مدل اسباب بازی^۱ می گوییم، توجه کنیم. سیستم خیلی کوچکی را در نظر بگیرید که دارای چهار خانه بیشتر نیست و در آن دو گوی یکسان قرار دارند. در هر خانه بیشتر از یک گوی جای نمی گیرد. این سیستم جمعاً شش میکروحالت دارد که در شکل ۲ نشان داده شده اند. اگر این سیستم کاملاً بسته باشد و با دنیای بیرون هیچ نوع برهم کنش انرژی نداشته

^۱ Toy Model



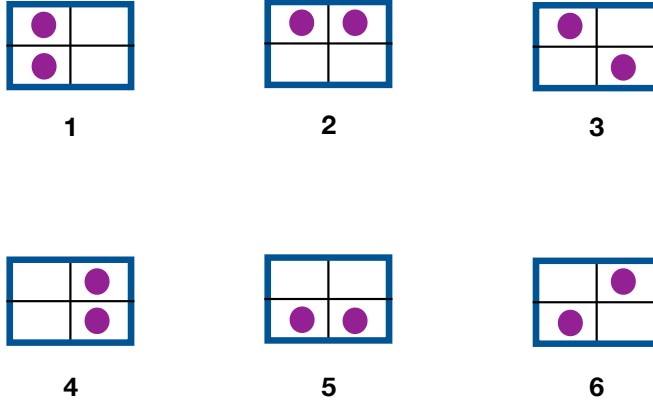
شکل ۱: یک سیستم که با محیط به تعادل رسیده است با محیط اش مبادله انرژی دارد.

باشد، همه این شش میکروحالت احتمال یکسان دارند و احتمال هرکدام برابر با $P = \frac{1}{6}$ است. حال فرض کنید که این سیستم در تماس با یک سیستم بزرگ تر قرار گرفته است و مجموع دو سیستم بسته است. بین سیستم کوچک و بزرگ مبادله ذره رخ نمی دهد ولی این دو می توانند با هم مبادله انرژی کنند. شکل (۳). بازهم تعداد میکروحالت های سیستم کوچک ۶ تاست. ولی حالا احتمال آنها با هم برابر نیست. مسئله ما بدست آوردن احتمال این شش میکروحالت در وضعیت جدید است. برای پاسخ به این سوال بازهم به اصل اساسی مکانیک آماری توجه می کنیم که بر مبنای آن همه میکروحالت های سیستم کوچک + سیستم بزرگ هم احتمال هستند. فرض کنید وقتی که سیستم در وضعیت شماره i است، تعداد میکروحالت های سیستم بزرگ برابر با $\Omega_B(i)$ باشد. در این صورت تعداد کل میکروحالت های سیستم + محیط برابر است با:

$$\Omega = \Omega_B(1) + \Omega_B(2) + \dots + \Omega_B(6). \quad (۲)$$

احتمال اینکه سیستم مورد نظر ما در میکروحالت شماره i باشد برابر است با

$$P(i) = \frac{\Omega_B(i)}{\Omega} \quad (۳)$$



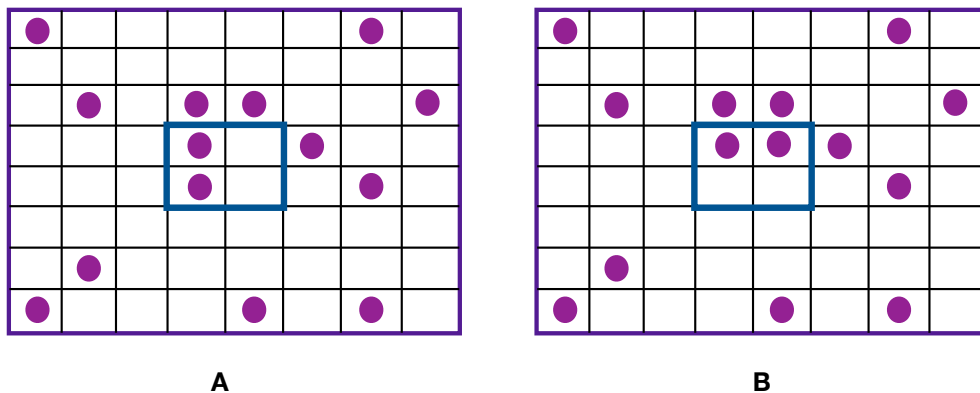
شکل ۲: مثالی از یک سیستم ساده که دارای شش میکروحالت است.

می دانیم که اگر سیستم در میکروحالت شماره i باشد که دارای انرژی E_i است در این صورت انرژی سیستم بزرگ برابر است با $E - E_i$ که در آن E انرژی کل سیستم است. بنابراین باید بنویسیم:

$$P(i) = \frac{\Omega_B(E - E_i)}{\Omega} \quad (۴)$$

حال به این نکته توجه می کنیم که $E_i \ll E$ است. می خواهیم طرف راست عبارت فوق را حول E بسط دهیم و قوای مرتبه E_i را نگاه کنیم. اما توجه می کنیم که $\Omega_B(E - E_i)$ تابع بسیار بسیار تیزی است. در واقع اگر تعداد درجات آزادی منبع را با N_2 نشان دهیم، می دانیم که $\Omega_B(E - E_i) \propto (E - E_i)^{N_2}$ که در آن N_2 عددی بسیار بزرگ است. بسط دادن چنین تابعی حول E و نگاه داشتن تنها مرتبه ۱ از E_i باعث خطای فاحش می شود. مثلاً نمی توان از بسط دو جمله ای استفاده کرد و نوشت:

$$(E - E_i)^{N_2} = E^{N_2} - N_2 E_i E^{N_2-1} + O(E_i^2)$$



شکل ۳: دو میکروحالت معین از سیستم و محیط. احتمال اینکه سیستم در یکی از این میکروحالت ها باشد متناسب است با تعداد میکروحالت های محیط. .

زیرا جمله بعدی که در نظر نگرفته ایم عبارت است از

$$\frac{N_2(N_2 - 1)}{2} E_i^2 E^{N_2-2} = \binom{N_2}{2} E_i^2 E^{N_2-2}$$

که با توجه به ضریب $\frac{N_2(N_2-1)}{2}$ از جمله اول ممکن است بزرگ تر باشد. برای جلوگیری از این خطا می بایست لگاریتم Ω_B را به عنوان تابعی حول $E_i = 0$ بسط داد و نوشت:

$$\begin{aligned} \ln P(i) &= \ln \Omega_B(E - E_i) - \ln \Omega \\ &= \ln \Omega_B(E) - E_i \frac{\partial \ln \Omega_B(E)}{\partial E} \Big|_{E_i=0} - \ln Q \\ &= c - \beta E_i \end{aligned} \quad (5)$$

که در آن

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega_B(E)}{\partial E} = \frac{1}{kT}$$

یک ضریب ثابت است که بستگی به E_i ندارد. دقت کنید که این مشتق در نقطه ای محاسبه شده است که انرژی داخل سیستم یعنی E_i برابر صفر در نظر گرفته شده است، اما در تعریف منبع این خاصیت نهفته است که دمای آن ربطی به میزان انرژی سیستم ندارد چرا که سیستم بی نهایت از منبع کوچک تر است و تغییر انرژی آن تاثیری در دمای منبع ندارد. یادآوری می کنیم که در عبارت (۵) E_i انرژی میکروحالت i است. پس از به توان رساندن طرفین این عبارت می توانیم آن را به شکل زیر بازنویسی کنیم:

$$P(i) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}$$

که در آن Z یک ضریب ثابت است.

نهایتاً می توانیم نتیجه بالا را به شکل زیر بنویسیم:

■ وقتی که یک سیستم در دمای مشخص T قرار دارد احتمال آنکه در یک میکروحالت i باشد برابر است با:

$$P(i) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}$$

که در آن E_i انرژی میکروحالت i است. ثابت Z از شرط بهنجارش احتمالات بدست می آید و برابر است با:

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}.$$

این رابطه مشخصه اصلی آنزامل کانونیک است که احتمال وجود سیستم در میکروحالت های مختلف اش را به دست می دهد و در بنای مکانیک آماری اهمیت اساسی دارد.

دقت کنید که طرف چپ احتمال این است که سیستم در یک میکروحالت مشخص i باشد که دارای انرژی E_i باشد. ممکن است میکروحالت های متعددی وجود داشته باشند که انرژی آنها برابر با E باشد. این تعداد را با $g(E)$ نشان می دهیم. اگر علاقمند به دانستن احتمال این هستیم که سیستم دارای انرژی E باشد، می بایست احتمال تمام این میکروحالت ها را با هم جمع کنیم. در نتیجه خواهیم داشت:

$$P(E) = \frac{1}{Z} g(E) e^{-\beta E}, \quad (۶)$$

که در آن

$$Z = \sum_E g(E) e^{-\beta E}. \quad (۷)$$

خواننده هشیار می تواند به این نکته دقت کند که در واقع $g(E)$ همان تعداد میکروحالت های سیستم است وقتی که سیستم انرژی E دارد و شاید نام بهترش می تواند $\Omega(E)$ و یا حتی بهتر از آن $\Omega(N, V, E)$ باشد. در این صورت رابطه (۷) را می توان به صورت زیر نوشت:

$$Z(N, V, T) = \sum_E \Omega(N, V, E) e^{-\beta E}. \quad (۸)$$

این رابطه اولاً نشان می دهد که تابع پارش تابعی از چه نوع متغیرهایی است و ثانياً نشان می دهد که در واقع تابع پارش یک نوع تابع مولد برای کمیت $\Omega(N, V, E)$ است. بنابراین رفتن از آنرا به میکروکانونیک به آنرا به کانونیک به این صورت انجام شده که به جای کار با تابع $\Omega(N, V, E)$ که به دلیل ثابت بودن انرژی، کار با آن خیلی سخت بود، با تابع مولد آن یعنی $Z(N, V, T)$ کار کنیم. در ادامه این درس به یاد می سپاریم که Z علاوه بر دما به پارامترهای دیگر سیستم نظیر حجم، تعداد ذرات یا احیاناً پارامترهای دیگر مثل میدان مغناطیسی و نظایر آن نیز بستگی دارد.

در آنرا به میکروکانونیک دیدیم که همه چیز از $\Omega(E)$ بدست می آید. در آنرا به کانونیک خواهیم دید که همه چیز از Z که آن را تابع پارش^۲ می گوئیم بدست می آید. بازهم خواننده دقیق می تواند دریابد که Z چیزی نیست جز یک تابع مولد برای $\Omega(E)$. مثل همیشه در جایی که محاسبه یک تابع مثل $\Omega(E)$ برای یک E خاص سخت باشد، می توان به تابع مولد آن پناه برد و تابع مولد (به دلیل آنکه قید ثابت بودن E را ندارد) محاسبه اش آسان تر است.

تابع پارش مهمترین چیزی است که می بایست محاسبه کرد، زیرا همه کمیت های ترمودینامیکی دیگر از روی آن بدست می آیند. نخست متوسط انرژی را حساب می کنیم که آن را با U نشان می دهیم. داریم

$$U := \langle E \rangle = \sum_i E_i P(i) = \frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} = \frac{1}{Z} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) Z$$

و یا

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z.$$

■ **نکته مهم:** آنرا به های میکروکانونیک و کانونیک در واقع دو نوع متفاوت برای مطالعه سیستم های ترمودینامیکی هستند. چنین نیست که بعضی از سیستم ها را با آنرا به میکروکانونیک و بعضی دیگر را با آنرا به کانونیک مطالعه کنیم. چنانکه خواهیم دید در هر دو آنرا به آنقدر مقدار افت و خیز کمیت ها در مقیاس ماکروسکوپی کوچک است که می توان کمیت های مربوط به هر سیستم را در حال تعادل ثابت در نظر گرفت.

Partition Function^۳

۳ آنتروپی

رابطه آنتروپی با این احتمالات چیست؟ این سوالی است که در این بخش می خواهیم به آن پاسخ دهیم. از این نکته آغاز می کنیم که آنتروپی یک کمیت فزونور است. بنابراین در شکل (۱) آنتروپی سیستم به علاوه آنتروپی محیط برابر با آنتروپی کل خواهد بود. آنتروپی کل مربوط به یک سیستم بسته است و مقدار آن را می دانیم. بنابراین می توانیم بنویسیم:

$$S + S_B = S_{total} = k \ln \Omega. \quad (۹)$$

هرگاه عبارتی برای آنتروپی محیط یعنی S_B بدست بیاوریم، رابطه بالا به ما نشان خواهد داد که آنتروپی سیستم چقدر است. می دانیم که محیط B خیلی بزرگ است و تعداد میکرواحالت هایش نیز خیلی بزرگ است. هرگاه سیستم در یک حالت معین i با انرژی E_i باشد، آنگاه می توان این محیط را یک سیستم بسته در نظر گرفت که همه میکرواحالت هایش را با احتمال یکسان اشغال می کند. می دانیم که سیستم با احتمال P_i در حالت i قرار می گیرد و در این حالت محیط دارای تعداد $\Omega_B(i)$ تا میکرواحالت است و در نتیجه دارای آنتروپی $S_i = k \ln \Omega_B(i)$ است. بنابراین به طور متوسط آنتروپی سیستم در طول زمان مشاهده برابر است با:

$$S = \sum_i P_i S_B(i) = k \sum_i P_i \ln \Omega_B(i). \quad (۱۰)$$

بنابراین با توجه به رابطه (۹) خواهیم داشت:

$$S = S_{total} - S_B = k \ln \Omega - k \sum_i P_i \ln \Omega_B(i). \quad (۱۱)$$

اما می توان این رابطه را به صورت زیر نوشت:

$$\begin{aligned} S &= k(P_1 + P_2 + \dots + P_i + \dots) \ln \Omega - k \sum_i P_i \ln \Omega_B(i) \\ &= -k \sum_i P_i \ln \frac{\Omega_B(i)}{\Omega} = -k \sum_i P_i \ln P_i. \end{aligned} \quad (۱۲)$$

به این ترتیب به یک عبارت آنتروپی برحسب احتمالات اشغال میکرواحالت ها می رسم:

$$S = -k \sum_i P_i \ln P_i. \quad (۱۳)$$

آنتروپی مقدار ماکزیمم اش را وقتی اختیار می کند که داشته باشیم $P_i = \frac{1}{\Omega_S}$ که در آن تعداد کل میکرواحالت های سیستم باشد. در این حالت که سیستم با احتمال یکسان همه حالت ها را اشغال می کند، آنتروپی برابر است با $S = k \ln \Omega_S$. کمترین مقدار آنتروپی نیز برای وقتی حاصل می شود که سیستم دقیقاً در یک حالت معین باشد. در چنین حالتی آنتروپی مقدار معین صفر را اختیار می کند. هرگاه که سیستم میکرواحالت های بیشتری را اختیار کند آنتروپی اش نیز افزایش یافته تا به حداکثر مقدار ممکن می رسد. به این ترتیب آنتروپی نشان دهنده میزان بی نظمی موجود در یک سیستم است. بعد از این مقدمات می توانیم مقدار آنتروپی را دقیقاً محاسبه کنیم: داریم:

$$S = -k \sum_i P_i \ln P_i = -k \sum_i P_i (-\beta E_i - \ln Z) = k\beta \langle E \rangle + k \ln Z$$

و یا

$$S = k(\ln Z + \beta U). \quad (۱۴)$$

با بازنویسی رابطه (۱۴) و با استفاده از رابطه ترمودینامیکی $F = U - TS$ متوجه می شویم که

$$F = -kT \ln Z.$$

بنابراین آنتروپی، انرژی متوسط و انرژی آزاد هلمهولتز همگی از روی تابع پارش با مشتق گیری های ساده بدست می آیند. بخصوص با توجه به

$$dF = -SdT - PdV, \quad (۱۵)$$

بدست می آوریم:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N,V}, \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N,T}.$$

حال بیاید میزان افت و خیز انرژی را در آنزامل کانونیک محاسبه کنیم. داریم:

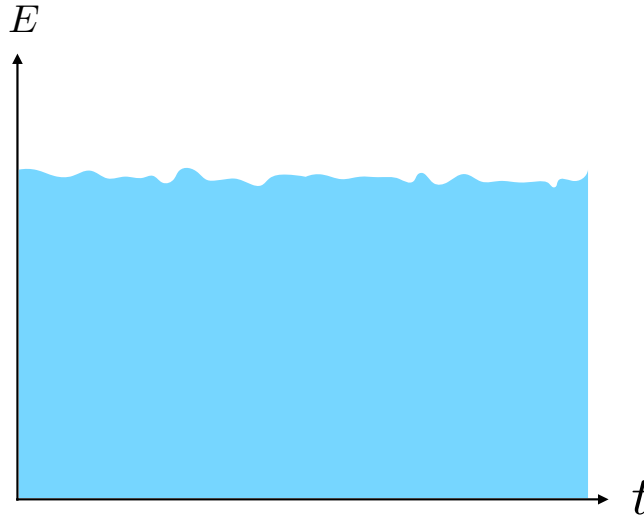
$$\langle E^2 \rangle = \sum_i E_i^2 P_i = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} Z$$

و در نتیجه

$$\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} Z - \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z.$$

بنابراین میزان نسبی افت و خیز در مقایسه با مقدار خود انرژی برابر خواهد بود با:

$$\frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{\langle E \rangle^2} = \frac{(\ln Z)''}{[(\ln Z)']^2}$$



شکل ۴: افت و خیز انرژی در مقایسه با مقدار انرژی آن قدر کوچک است که عملاً می توان انرژی را ثابت گرفت. .

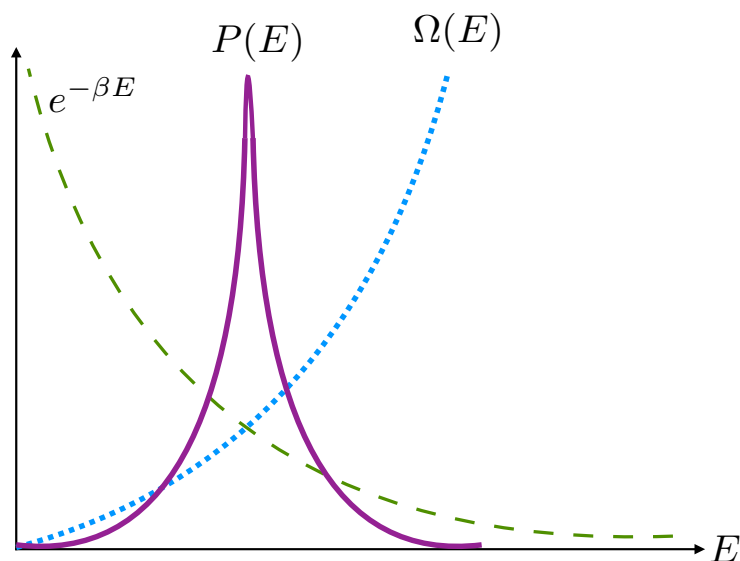
که در آن منظور از علامت ' مشتق نسبت به β است. اما می دانیم که $F = -kT \ln Z$ بنابراین $\ln Z$ یک کمیت فزونور است که متناسب است با تعداد ذرات. بنابراین طرف راست عبارت بالا متناسب است با N^{-1} یعنی

$$\frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{\langle E \rangle^2} \sim O\left(\frac{1}{N}\right).$$

و این نشان می دهد که

$$\frac{\sigma_E}{\langle E \rangle} \sim O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right).$$

یعنی این که افت و خیز انرژی بسیار بسیار کم است. به عبارت دیگر اگر چه در آنزامل کانونیک یک سیستم می تواند هر انرژی دلخواهی را داشته باشد، ولی مقدار افت و خیزها حول مقدار متوسط به قدری کم است که عملاً مقدار انرژی ثابت است، شکل (۴). به همین دلیل است که نتایج حاصل از آنزامل کانونیک و آنزامل میکرو کانونیک در حد ترمودینامیک (یعنی حد $N \rightarrow \infty$) یکسان هستند. با وجود اینکه می دانیم احتمال اشغال یک حالت با انرژی E با افزایش انرژی به صورت نمایی افت می کند ممکن است نتیجه بالا که نشان دهنده بسیار ناچیز بودن واریانس انرژی است عجیب جلوه کند. پاسخ این است که درست است که احتمال اشغال یک حالت با انرژی E به صورت نمایی افت کند ولی



شکل ۵: با افزایش انرژی احتمال حضور در یک میکروحالت ها به شدت کاهش پیدا می کند ولی تعداد این میکروحالت ها نیز به شدت افزایش پیدا می کند. نتیجه این است که با احتمال بسیار بزرگ انرژی سیستم در یک بازه خیلی خیلی کوچک محتمل است.

تعداد حالت های با انرژی E به صورت توانی آن هم با یک توان بسیار زیاد رشد می کند. در واقع داریم:

$$P(E) = \Omega(E) \frac{e^{-\beta E}}{Z}$$

که در آن $\Omega(E)$ تعداد حالت هایی است که انرژی E دارند. از درس قبل می دانیم که $\Omega(E)$ معمولاً رفتاری مثل $\Omega(E) \sim cE^{\alpha N}$ دارد که در آن α یک عدد ثابت از مرتبه یک است. ترکیب این دو نوع بستگی باعث ایجاد یک تابع خیلی خیلی تیز برای $P(E)$ می شود که واریانس آن حول مقدار متوسط بسیار کم است، شکل (۵). این استدلال را به صورت کمی تر نیز می توان بیان کرد:

$$P(E) = ce^{\alpha N \ln E - \beta E}$$

مقدار ماکزیمم این تابع در نقطه E_m اتفاق می افتد که از مشتق گیری $\alpha N \ln E - \beta E$ بدست می آید که به دلیل تیز بودن تابع با مقدار متوسط آن یکی است.

تا کنون نماد i را برای نشان دادن یک میکروحالت بکار بردیم. باید دقت کنیم که i یک شاخص و نماد کلی است و هر چیزی است که میکروحالت ها را از یکدیگر مشخص می کند. میکروحالت ها می توانند شمارا یا ناشمارا باشند. ممکن است که میکروحالت ها را بتوان با یک اندیس و یا چندین اندیس مشخص کرد. هم چنین باید توجه کنیم که اصل موضوع مکانیک آماری یعنی مساوی بودن احتمالات در آزمایش میکروکانونیک و یا این اصل که $P(i) = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}$ در آزمایش کانونیک برای همه سیستم چه کلاسیک و چه کوانتومی صادق است. این اصول بنیادی ربطی به کلاسیک بودن یا کوانتومی بودن دستگاه فیزیکی ندارند.

■ هرگاه دو حالت ۱ و ۲ با انرژی های E_1 و E_2 داشته باشیم. رابطه بالا بیان می کند که

$$\frac{P(2)}{P(1)} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

که در آن $\Delta E = E_2 - E_1$. بنابراین نسبت احتمال اشغال این دو لایه به $\frac{\Delta E}{kT}$ بستگی دارد و این بستگی نیز به صورت نمایی است. در دمای صفر تنها حالت پایه اشغال می شود زیرا $\frac{P_2}{P_1} \rightarrow 0$ و در دمای $T \rightarrow \infty$ همه لایه ها با احتمال یکسان (ولی اندک) اشغال می شوند. بنابراین kT نشان دهنده میزان افت و خیز گرمایی است.

۴ اصل آنتروپی ماکزیمم

دیدیم که عبارت $S = -k \sum_i P_i \ln P_i$ نشان دهنده میزان بی نظمی یا آنتروپی یک سیستم فیزیکی از دیدگاه میکروسکوپی است. این عبارت نشان می دهد که در حالت تعادل هر قدر یک سیستم فیزیکی روی میکروحالت های بیشتری پخش شده باشد بی نظم تر است و آنتروپی آن نیز بیشتر است. حال که عبارت میکروسکوپی آنتروپی را در دست داریم می توانیم از اصل آنتروپی بیشینه استفاده کنیم و احتمال حضور در هر میکروحالت را به روشی متفاوت از آنچه که تا کنون بدست آوردیم مشخص کنیم. برای این کار از خود سوال می کنیم که کدام مقدار از احتمالات مقدار آنتروپی زیر را بیشینه می کند.

$$S = -k \sum_i P_i \ln P_i \quad (۱۶)$$

اما به یاد داریم که این بیشینه کردن می بایست همراه با یک قید باشد و آن اینکه این احتمالات می بایست چنان باشند که عبارت متوسط انرژی مقدار ماکروسکوپی U باشد:

$$U = \sum_i E_i P_i. \quad (17)$$

در این مرحله از دانش خود در باره بیشینه کردن عبارت ها همراه با قیدهای اضافی استفاده می کنیم. می دانیم که این بیشینه کردن به روش ضرایب تکثیر لاگرانژ صورت می گیرد. بنابراین عبارتی که باید بیشینه کنیم نه خود آنتروپی بلکه عبارت زیر است که در آن قید انرژی ثابت با یک ضریب به آنتروپی اضافه شده است:

$$\mathcal{A} := -k \sum_i P_i \ln P_i + a(\sum_i E_i P_i - U) \quad (18)$$

می بایست قرار دهیم

$$\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial P_i} = 0 \quad (19)$$

که نتیجه می دهد

$$-k(\ln P_i + 1) + aE_i = 0. \quad (20)$$

و یا با تغییر نام ضریب a به صورت مناسب

$$P_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}. \quad (21)$$

این همان نتیجه ای است که ابتدا به روش دیگری بدست آوردیم.

۵ تابع پارش برای یک سیستم کوانتومی

اگر به عبارت تابع پارش نگاه کنیم و آن را برای یک سیستم کوانتومی در نظر بگیریم می توانیم آن را به صورت زیر بازنویسی کنیم:

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (22)$$

با توجه به رابطه

$$\hat{H}|\psi_i\rangle = E_i|\psi_i\rangle \quad (23)$$

که در آن $|\psi_i\rangle$ ها ویژه حالت های انرژی هستند، می توان تابع پارش را به شکل زیر نوشت:

$$Z = \sum_i \langle \psi_i | e^{-\beta \hat{H}} | \psi \rangle = Tr(e^{-\beta \hat{H}}). \quad (24)$$

نکته مهم این است که ردّ عملگر $e^{-\beta \hat{H}}$ را می توان در هر پایه ای محاسبه کرد. به این نکته در مثال ها بازخواهیم گشت. وقتی که سیستم در دمای T است، دقیقاً نمی دانیم که در کدام یک از حالت های خالص $|\psi_i\rangle$ است، تنها می دانیم که با احتمال $P_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}$ در حالت $|\psi_i\rangle$ است. از مکانیک کوانتومی می دانیم که در این حالت توصیف کامل سیستم با ماتریس چگالی آن انجام می شود. این ماتریس چگالی برابر است با:

$$\rho = \sum_i P_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| = \sum_i \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}} |\psi_i\rangle \langle \psi_i| = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}}. \quad (25)$$

در نتیجه برای یک سیستم کوانتومی نیز آنتروپی را می توان به شکل زیر نوشت:

$$S = -k \sum_i P_i \ln P_i = -k Tr(\rho \ln \rho). \quad (26)$$

وقتی که ذرات یک سیستم با یکدیگر برهم کنش ندارند، هامیلتونی را می توان به شکل زیر نوشت:

$$\hat{H}_{tot} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \dots + \hat{H}_N, \quad (27)$$

که در آن هامیلتونی $\hat{H}_i$ به معنای این است که این عملگر فقط روی ذره i ام عمل می کند و روی بقیه ذرات مثل عملگر واحد عمل می کند. برای فهم دقیق تر این موضوع مثال ساده زیر را در نظر بگیرید. فرض کنید که سیستم مورد نظر دارای دو ذره است. فضای هیلبرت یک ذره با V و فضای هیلبرت کل سیستم دودره ای را با $V \otimes V$ نشان می دهیم که ضرب تانسوری دو فضا است. (استدلال زیر را به می توان به راحتی به تعداد دلخواهی از ذرات تعمیم داد.) در این صورت هامیلتونی بدون برهم کنش به شکل زیر است:

$$\hat{H}_{tot} = \hat{H} \otimes I + I \otimes \hat{H}. \quad (28)$$

در نتیجه خواهیم داشت:

$$Z_{tot} = Tr(e^{-\beta \hat{H}_{tot}}) = Tr(e^{-\beta [\hat{H} \otimes I + I \otimes \hat{H}]})$$

$$\begin{aligned}
&= \text{Tr}(e^{-\beta[\hat{H} \otimes I]} e^{-\beta[I \otimes H]}) = \text{Tr}([e^{-\beta\hat{H}} \otimes I][I \otimes e^{-\beta H}]) \\
&= \text{Tr}(e^{-\beta\hat{H}} \otimes e^{-\beta H}) = \text{Tr}(e^{-\beta\hat{H}}) \text{Tr}(e^{-\beta H}) = Z_1^2.
\end{aligned} \tag{۲۹}$$

این استدلال به همین شکل به تعداد دلخواهی از ذرات تعمیم پیدا می کند، یعنی همواره برای ذرات بدون برهم کنش که بتوان آنها را حداقل به صورت ذهنی شناسایی کرد، می توان نوشت

$$Z_N(\beta) = Z_1(\beta)^N.$$

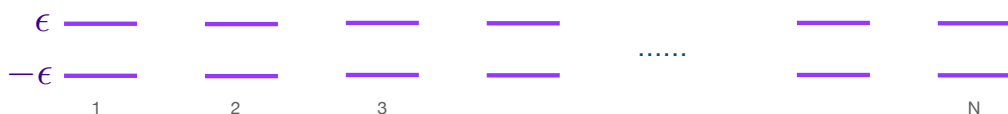
به عبارت دیگر همواره می توان تنها تابع پارش یک ذره را محاسبه کرد و آن را به توان رساند. این نحوه محاسبه برای وقتی که دما خیلی پایین یا چگالی خیلی بالا باشد دیگر معتبر نخواهد بود زیرا در این شرایط، طول موج دوپروی ذرات قابل مقایسه با فاصله متوسط بین آنها خواهد شد و هویت تک تک ذرات از بین خواهد رفت.

۶ محاسبه تابع پارش در مثال های مختلف

دلیل روی آوردن ما به آنزامل کانونیک این بود که کارکردن با آن بسیار بسیار آسان تر از آنزامل میکروکانیک است. در واقع دیدیم که حتی برای مطالعه بعضی از سیستم های بدون برهمکنش مثل گاز ایده آل، یا مغناطش ناشی از یک مجموعه از ذرات اسپین یک یا بالاتر ناچاریم یا یک محاسبه هندسی نسبتاً دشوار را انجام دهیم یا اینکه یک محاسبه ترکیبیاتی پیچیده را به پایان ببریم. همه این دشواری ها در آنزامل کانونیک برطرف می شوند و همه چیز خلاصه می شود در تابع پارش که محاسبه اش به مراتب ساده تر است. در واقع تابع پارش مهمترین کمیتی است که می بایست محاسبه کنیم چرا که همه خواص ترمودینامیکی از این تابع بدست می آیند. در این بخش سعی می کنیم با بررسی مثال های ساده نشان دهیم که چگونه تابع پارش مدل های مختلف را می توانیم محاسبه کنیم.

۱.۶ اتم های دو حالتی

مجموعه ای از اتم های دو حالتی را در نظر بگیرید که با هم برهم کنش ندارند. شکل (۶). در این جا لفظ اتم را به صورت مجازی به کار می



شکل ۶: مجموعه ای از اتم های دو ترازه که انرژی آنها یکسان است. اتم ها با هم برهم کنش ندارند.

بریم و منظور ما هر نوع سیستمی است که دو حالت متفاوت انرژی دارد، مثل یک دوقطبی مغناطیسی که در میدان الکتریکی قرار دارد. هر هیئت از این سیستم را می توان با مجموعه ای از اعداد

$$(s_1, s_2, \dots, s_N) \quad s_i = 1, -1$$

نمایش داد. در این صورت تابع پارش برابر است با:

$$Z = \sum_{s_1, s_2, \dots, s_N} e^{-\beta(s_1 \epsilon + s_2 \epsilon + \dots + s_N \epsilon)} \quad (30)$$

اما همه جمع ها از هم جدا می شوند و از آنجا که همه انرژی ها مثل هم هستند، بدست می آوریم

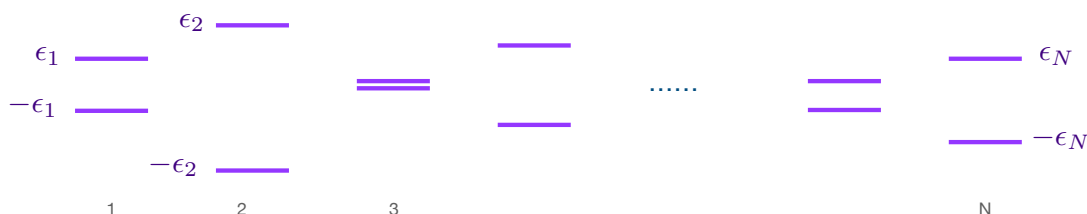
$$Z = \left(\sum_{s_1} e^{-\beta \epsilon s_1} \right)^N = (2 \cosh \beta \epsilon)^N. \quad (31)$$

و از آنجا انرژی متوسط برابر می شود با:

$$U = N \epsilon \tanh \beta \epsilon. \quad (32)$$

خاصیت فاکتوریزه شدن تابع پارش یک خاصیت عمومی مربوط به سیستم های بدون برهم کنش است که باعث می شود محاسبه تابع پارش یک مجموعه از ذرات به محاسبه تابع پارش یک ذره تقلیل پیدا کند. حال فرض کنید که انرژی اتم ها یکسان نیست. در آنرا میل میکروکانیک و با روش ترکیباتی ای که پیش می گرفتیم ممکن نبود بتوانیم این مسئله را به سادگی حل کنیم. اما در آنرا میل کانونیک حل آن بسیار ساده است:

$$Z = \sum_{s_1, s_2, \dots, s_N} e^{-\beta(s_1 \epsilon_1 + s_2 \epsilon_2 + \dots + s_N \epsilon_N)} \quad (33)$$



شکل ۷: مجموعه ای از اتم های دو ترازه که انرژی آنها یکسان نیست. اتم ها با هم برهم کنش ندارند.

(۶). بازهم تابع پارش تبدیل به حاصل ضرب توابع پارش تک ذره ای می شود و بدست می آوریم:

$$Z = \prod_{i=1}^N (2 \cosh \beta \epsilon_i). \quad (۳۴)$$

۲.۶ اتم های سه حالت

حال همان سیستم قبلی را در نظر بگیرید ولی فرض کنید که اتم ها مشابه هم ولی سه حالت هستند و هر کدام دارای انرژی های $\epsilon, 0, -\epsilon$ هستند. در آنرا مدل میکروکانونیک نمی توانستیم این مسئله را حل کنیم، اما در این جا حل آن بسیار ساده است. می نویسیم:

$$Z = \sum_{s_1, s_2, \dots, s_N} e^{-\beta(s_1 \epsilon + s_2 \epsilon + \dots + s_N \epsilon)} \quad (۳۵)$$

$$Z = \left(\sum_{s_1} e^{-\beta \epsilon s_1} \right)^N = (1 + 2 \cosh \beta \epsilon)^N. \quad (۳۶)$$

۳.۶ نوسانگرهای هارمونیک

حال مجموعه ای از نوسانگرهای هارمونیک یک بعدی را در نظر می گیریم. به همان شیوه قبلی می توانیم تابع پارش را حساب کنیم. تنها تفاوت اش این است که یک نوسانگر بجای تعداد محدودی تراز انرژی بی نهایت تراز انرژی دارد که هر کدام با یک عدد صحیح مثل n مشخص می شوند و انرژی نوسانگری که در تراز n ام است برابر است با: $\epsilon_n = \hbar \omega (n + \frac{1}{2})$. در نتیجه در حالت کلی یعنی وقتی که فرکانس های نوسانگرها با هم متفاوت باشد خواهیم داشت:

$$\begin{aligned}
Z_N &= \sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \hbar \omega_i (n_i + \frac{1}{2})} \\
&= \sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} e^{-\beta \hbar \omega_1 (n_1 + \frac{1}{2}) - \beta \hbar \omega_2 (n_2 + \frac{1}{2}) \dots - \beta \hbar \omega_N (n_N + \frac{1}{2})}
\end{aligned} \tag{۳۷}$$

محاسبه Z_N ساده است:

$$Z_N = \prod_{i=1}^N \left(\sum_{n_i} e^{-\beta \hbar \omega_i (n_i + \frac{1}{2})} \right) = \prod_{i=1}^N Z_i, \tag{۳۸}$$

که در آن Z_i تابع پارش مربوط به نوسانگر i ام است. Z_i از یک سری هندسی ساده پیدا می شود:

$$\begin{aligned}
Z_i &= e^{-\beta \hbar \frac{\omega_i}{2}} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_i / 2} - e^{-\beta \hbar \omega_i / 2}} \\
&= \frac{1}{2 \sinh \frac{\beta \hbar \omega_i}{2}}.
\end{aligned} \tag{۳۹}$$

در ادامه این درس و در چارچوب محاسبه ظرفیت گرمایی ویژه جامدات دوباره به این مسئله بازهم خواهیم گشت.

■ یک خاصیت مهم تابع پارش:

(برای بهتر فهمیدن این قسمت و چگونگی نوشتن تابع پارش در مکانیک کوانتومی، می توانید به اولین درسنامه مکانیک آماری ۳ رجوع کنید.)

یک سیستم کلاسیک در نظر بگیرید با دو دسته متغیر η و ξ که از هم مستقل هستند. هم چنین فرض کنید که هامیلتونی چنین سیستمی به صورت زیر باشد:

$$H = H_1(\eta) + H_2(\xi). \tag{۴۰}$$

در این صورت تابع پارش برابر خواهد بود با:

$$Z(\beta) = \int d\eta d\xi e^{-\beta(H_1(\eta) + H_2(\xi))} = \int d\eta e^{-\beta H_1(\eta)} \times \int d\xi e^{-\beta H_2(\xi)} = Z_1(\beta) Z_2(\beta). \tag{۴۱}$$

آنچه که برای یک سیستم کلاسیک گفتیم برای یک سیستم کوانتومی نیز با تغییر واژگان مناسب برقرار است. فرض کنید که فضای هیلبرت یک سیستم ضرب تانسوری دو فضا است و هامیلتونی نیز به شکل زیر است:

$$\hat{H} = \hat{H}_1 \otimes I + I \otimes \hat{H}_2 \tag{۴۲}$$

که در آن $\hat{H}_1$ و $\hat{H}_2$ هامیلتونی هایی هستند وابسته به متغیرهای مخصوص به خود که به ترتیب روی فضای اول و دوم اثر می کنند. در این صورت خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} Z(\beta) &= Tr(e^{-\beta \hat{H}}) = Tr(e^{-\beta(\hat{H}_1 \otimes I + I \otimes \hat{H}_2)}) \\ &= Tr(e^{-\beta(\hat{H}_1 \otimes I)} e^{-\beta(I \otimes \hat{H}_2)}) \\ &= Tr((e^{-\beta H_1} \otimes I)(I \otimes e^{-\beta H_2})) \\ &= Tr(e^{-\beta H_1} \otimes e^{-\beta H_2}) = Tr(e^{-\beta H_1}) Tr(e^{-\beta H_2}) = Z_1(\beta) Z_2(\beta) \end{aligned} \quad (43)$$

نتیجه دیگر این قضیه این است که حتی اگر یک ذره داشته باشیم که دو نوع متغیر متفاوت داشته باشد، که از هم مستقل باشند، یعنی هامیلتونی اش به شکل (۴۰) باشد، آنگاه تابع پارش اش را می توان به صورت حاصل ضرب دو تابع پارش جداگانه نوشت که هر کدام تنها در بردارنده یکی از متغیرهاست.

■ تابع پارش برای دستگاه های بس ذره ای بدون برهم کنش

بسیاری از اوقات سیستمی داریم متشکل از ذراتی که با یک دیگر برهم کنش ندارند و هر ذره به تنهایی تحت یک پتانسیل خارجی است. گاز ایده آل یا مجموعه ای از اتم ها که تنها با یک میدان مغناطیسی خارجی برهم کنش دارند یا مجموعه ای از اتم ها که در یک پتانسیل هارمونیک گیر افتاده اند نمونه هایی از این نوع سیستم ها هستند. در این جا با دو نوع سیستم سروکار خواهیم داشت:

یک - سیستم متشکل از ذرات جایگزیده^۳ مثل اتم های یک جامد مغناطیسی. در چنین حالتی تابع پارش به سادگی برابر می شود با:

$$Z_N(\beta) = (Z_1(\beta))^N, \quad (44)$$

که در آن $Z_1(\beta)$ تابع پارش یک ذره است.

دو - سیستم متشکل از ذراتی که جایگزیده نیستند. مثل گاز ایده آل. در چنین حالتی برای شمارش صحیح میکروحالت های متمایز می

بایست تابع پارش را بر $N!$ تقسیم کنیم،

$$Z = \frac{1}{N!} \int d\eta_1 d\eta_2 \dots d\eta_N e^{-\beta H(\eta_1) - \beta H(\eta_2) - \dots - \beta H(\eta_N)} = \frac{1}{N!} Z_1^N. \quad (45)$$

^۳ localized particles

دلیل این نحوه جلوگیری از دوباره شماری میکروحالات ها که ربطی به کلاسیک بودن یا کوانتومی بودن سیستم ها ندارد و فقط در دماهای بالا وچگالی های کم درست است، به تفصیل در درس پیشین توضیح داده شده است. به این ترتیب تابع پارش یک سیستم بس ذره ای بدون برهم کنش همواره تبدیل می شود به محاسبه تابع پارش یک سیستم تک ذره ای. بنابراین برای یک سیستم بس ذره ای کوانتومی نیز که ذرات آن با هم برکنش نداشته باشند، تنها کافی است تابع پارش یک ذره را حساب کنیم چرا که برای این سیستم ها نیز رابطه (۴۴) برقرار است. البته باید تاکید کنیم که این رابطه فقط برای وقتی است که فضای هیلبرت N ذره به صورت حاصل ضرب فضای هیلبرت یک ذره نوشته شود. از آنجا که برای سیستم های بوزونی و فرمیونی چنین ویژگی ای برقرار نیست، رابطه (۴۴) نیز برای این سیستم ها صحیح نیست. این موضوع در درسهای آینده به تفصیل مورد بحث قرار خواهد گرفت. پس از این مقدمات می توانیم به مطالعه مثال های خاص پردازیم.

۷ گاز ایده آل

گاز ایده آل از ذرات آزاد به جرم m تشکیل شده است. در ساده ترین حالت فرض ما این است که این ذرات به صورت نقطه ای هستند و تنها مختصاتی که دارند تکانه و موقعیت آنهاست. برای عمومیت فرض هم می کنیم که ذرات در فضای d بعدی حرکت می کنند. چون ذرات بدون برهم کنش اند، پس کافی است که تابع پارش یک ذره را محاسبه کنیم. بدست می آوریم:

$$Z_1 = \int \frac{d\mathbf{x}d\mathbf{p}}{h^d} e^{-\frac{\beta \mathbf{p}^2}{2m}} = \frac{V}{h^d} (2\pi mkT)^{\frac{d}{2}} \quad (46)$$

و یا

$$Z_1 = V \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{d}{2}}. \quad (47)$$

با تعریف

$$\lambda_{th} := \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (48)$$

به عنوان طول موج گرمایی^۴ تابع پارش یک سیستم N ذره ای به صورت زیر در می آید:

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^d} \right)^N. \quad (49)$$

^۴Thermal Wavelength

اما معنای طول موج گرمایی چیست؟ اگر رابطه دوپرویی یعنی $\lambda := \frac{h}{p}$ را به یاد بیاوریم و هم چنین به رابطه $E = \frac{p^2}{2m}$ فکر کنیم و این که متوسط انرژی یک ذره در دمای T از مرتبه kT است را نیز در نظر بگیریم، متوجه می شویم که طول موج گرمایی در واقع طول موج دوپروی یک ذره در دمای T است. می توان فکر کرد که این طول موج میزان گستردگی تابع موج یک ذره را نشان می دهد. به این ترتیب می توان یک توصیف فیزیکی خیلی ساده و ملموس از معنای رابطه (۴۹) ارایه داد. شکل (۸) اساس چنین توضیحی را نشان می دهد. هرگاه کل فضا را به اتاقک هایی به حجم λ_{th}^d تقسیم کنیم، تعداد کل اتاقک ها برابر خواهد بود با

$$M = \frac{V}{\lambda_{th}^d}.$$

هرگاه تعداد ذرات یعنی N از تعداد اتاقک ها خیلی کمتر باشد، عبارت (۴۹) چیزی نیست جز تعداد راه های قرارگرفتن N ذره در M اتاقک، یعنی $Z_N = \frac{1}{N!} M^N$. به این ترتیب محاسبه در آنزامل کانونیک نیز از نظر شهودی تبدیل به نوعی شمارش تعداد میکرواحالت ها می شود. البته این نوع شمارش وقتی معتبر است که شرط $1 \ll \frac{N}{M}$ معتبر باشد. این شرط را به صورت زیر می توان نوشت:

$$n\lambda^d \ll 1 \quad (50)$$

که در آن n چگالی ذرات است. این شرط در واقع رژیم یا ناحیه کلاسیک را تعریف می کند، یعنی شرایطی که دما به اندازه کافی بالا و چگالی به اندازه کافی پایین است. در غیر این صورت نحوه شمارش بالا درست نیست و ما وارد رژیم یا ناحیه کوانتومی می شویم که داستان دیگری است که در فصل های آینده پی خواهیم گرفت.

باز می گردیم به گاز متشکل از ذرات آزاد که در رژیم کلاسیک قرار دارد و تابع پارش آن با رابطه (۴۹) داده می شود. برای چنین سیستمی انرژی متوسط برابر است با:

$$U_N = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{Z_1^N}{N!} \quad (51)$$

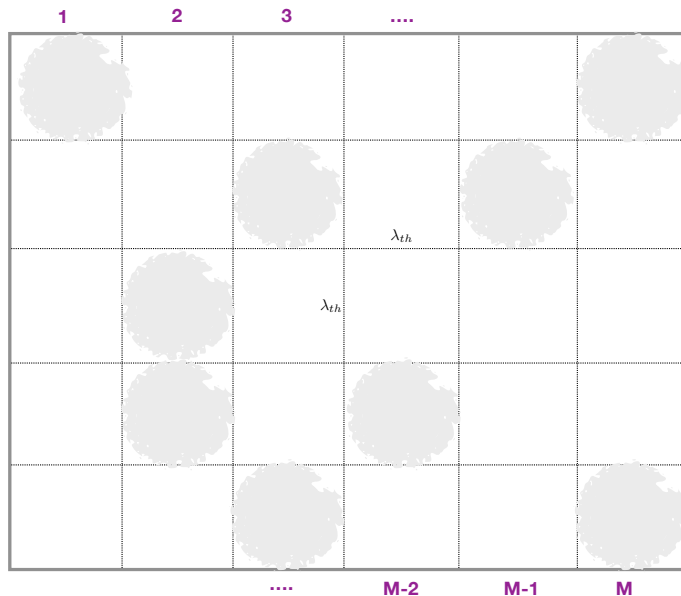
و در نتیجه

$$U_N = -\frac{\partial}{\partial \beta} [N \ln Z_1 - \ln N!] = NU_1, \quad (52)$$

که در آن U_1 انرژی متوسط یک ذره است که از تابع پارش Z_1 بدست می آید:

$$U_1 = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1.$$

این که تساوی $U_N = NU_1$ برقرار است، نشان دهنده بدون برهم کنش بودن ذرات است.



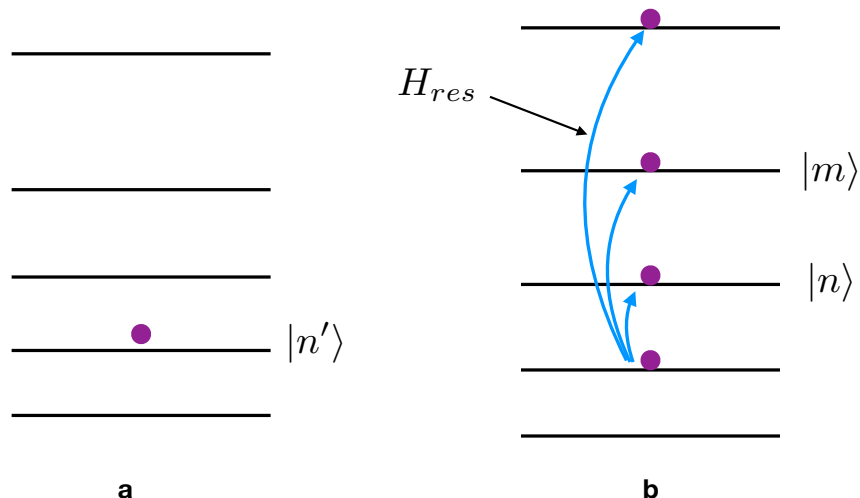
شکل ۸: رژیم کلاسیک وقتی است که شرط $n\lambda^d = \frac{N}{M} \ll 1$ برقرار می شود. در این رژیم تابع پارش برابر است با (۴۹).

■ تمرین: برای یک گاز ایده آل در بعد دلخواه، کمیت های انرژی متوسط، انرژی آزاد هلمهولتز، و آنتروپی را حساب کنید. معادله حالت را مشخص کنید. رابطه دو کمیت PV و U را در بعد دلخواه بدست آورید.

به دو نکته مهم توجه می کنیم.

■ نکته ۱: می دانیم که در آنرا بل کانونیک یک سیستم با یک منبع گرمایی در تماس است و همین تماس دمای آن را ثابت نگاه می دارد. این تماس باعث می شود که برهم کنش های جزئی و بسیار کوچکی دائما بین محیط و سیستم بوجود بیاید. هم چنین برهم کنش های کوچکی بین اجزای یک سیستم ماکروسکوپی (مثل برخورد های فراوان مولکول های یک گاز) وجود خواهد داشت که در هامیلتونی ایده آلی که برای سیستم می نویسیم در نظر گرفته نمی شوند. اگر $\hat{H}$ هامیلتونی کامل سیستم باشد، وقتی که سیستم در یک میکرو حالت یعنی یک ویژه بردار انرژی مثل $|n\rangle$ قرار بگیرد، بنابر مکانیک کوانتومی همواره در آن ویژه حالت باقی خواهد ماند. این برهم کنش های جزئی باقیمانده ^۵ هستند که باعث می شوند سیستم دائما از یک ویژه حالت $\hat{H}$ به یک ویژه حالت دیگر $\hat{H}$ منتقل شود، شکل (۹).

Residual Interactions^۵



شکل ۹: هامیلتونی باقیمانده کارش این است که سیستم را بین ترازهای مختلف انرژی از هامیلتونی ایده آل جابجا می کند.

ویژه حالت های $\{|n'\rangle\}$ ویژه حالت های هامیلتونی کامل $H + H_{res}$ هستند که در آن H_{res} نشان دهنده ی برهم کنش های جزئی باقیمانده است. ما هرگز نمی توانیم این ویژه حالت ها را به درستی بشناسیم. اگر سیستم در یکی از این ویژه حالت ها قرار بگیرد همواره در آن باقی می ماند. این اتفاق البته هرگز نمی افتد زیرا محیط سیستم همواره تغییر می کند و $H + H_{res}$ یک هامیلتونی ثابت با زمان نیست.

■ نکته ۲: با توجه به آنچه که گفتیم، حالت کوانتومی سیستم، یک حالت خالص^۶ نیست، بلکه یک حالت آمیخته^۷ است که در مکانیک کوانتومی آن را با یک ماتریس چگالی نمایش می دهیم:

$$\rho = \sum_n P_n |n\rangle\langle n| = \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} |n\rangle\langle n|$$

Pure State^۶
Mixed State^۷

و یا به طور فشرده تر

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta H}. \quad (53)$$

۱.۷ محاسبه تابع پارش گاز ایده آل با در نظر گرفتن مکانیک کوانتومی

در بخش های قبلی تابع پارش یک ذره آزاد (درواقع گاز ایده آل) را با استفاده از مکانیک کلاسیک محاسبه کردیم. اکنون می خواهیم همان محاسبه را با استفاده از مکانیک کوانتومی انجام دهیم، یعنی گسسته بودن سطوح انرژی را در نظر بگیریم. خواهیم دید که وقتی دما بالاست به همان نتیجه کلاسیک خواهیم رسید. تابع پارش Z_1 را با جمع کردن روی ترازهای انرژی محاسبه می کنیم. برای ذره ای که در یک چاه پتانسیل به ابعاد L محدود شده است و درون چاه کاملاً آزاد است، هر تراز انرژی با سه عدد کوانتومی n_x, n_y, n_z مشخص می شود:

$$\epsilon_{\mathbf{n}} = \epsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (54)$$

تابع پارش یک ذره برابر می شود با:

$$Z_1 = \sum_{n_x, n_y, n_z=0}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)} =: I^3 \quad (55)$$

که در آن

$$I := \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2} \quad (56)$$

این جمع را می توان به صورت زیر تبدیل به یک انتگرال کرد، قرار می دهیم:

$$q^2 = \beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{mL^2} n^2, \quad (57)$$

یا

$$q = \frac{\hbar \pi}{\sqrt{mkT}} \frac{n}{L}. \quad (58)$$

در روی محور q فاصله Δq شامل Δn نقطه است. داریم:

$$\Delta q = \frac{\hbar \pi}{\sqrt{mkT}L} \Delta n. \quad (59)$$

بنابراین جمع را نخست روی بازه های Δq و سپس روی تعداد نقاط درون هر بازه انجام می دهیم، در نتیجه:

$$I = \sum_{q_i} (\Delta n_i) e^{-\frac{1}{2} q_i^2} = \int_0^\infty \frac{L \sqrt{mkT}}{\hbar \pi} dq e^{-\frac{1}{2} q^2}. \quad (60)$$

طرف راست یک انتگرال گاوسی ساده است. با توجه به این که $L^3 = V$ نتیجه نهایی تابع پارش عبارت خواهد بود

$$Z_1 = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{V}{\lambda_{th}^3} \quad (61)$$

و

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_{th}^3} \right)^N \quad (62)$$

که با نتیجه ای که قبلا بدست آوردیم یکسان است.

با این نتیجه ممکن است از خود سوال کنیم پس چه فرقی بین یک گاز کلاسیک و گاز کوانتومی وجود دارد؟ چرا مطالعه یک گاز کوانتومی که ذرات اش سطوح انرژی گسسته دارند بازهم به همان تابع پارش کلاسیک منجر شد؟ پاسخ این است که ما واقعا ذره آزاد را در رژیم کوانتومی مطالعه نکردیم بلکه نحوه محاسبه ما از جمع بین روی سطوح انرژی در رابطه (60) در بردارنده یک فرض اساسی بود و آن اینکه جملات متوالی جمع همه نزدیک به هم هستند و به همین سبب جمع را می توان به صورت یک انتگرال تقریب زد. این نزدیک بودن به این معنی است که وقتی n را تغییر می دهیم، تابع درون جمع و یا متغیر q به اندازه خیلی کمی تغییر می کند که معنایش این است که عبارت $\frac{\lambda_{th}}{L} \sim \frac{\hbar \pi}{\sqrt{mkTL}}$ بسیار کوچک است. در این جا عملا گسسته بودن سطوح انرژی ذرات را از یاد برده ایم. اما اشکال خیلی مهم تر این است که در دماهای پایین و چگالی های بالا اصولا روش درست شمارش میکرواحالت ها دیگر تقسیم تعداد ظاهری آنها بر $N!$ نیست. دلیل این نکته را در درس های گذشته به تفصیل توضیح داده ایم.

■ تمرین: فرض کنید که دو ذره ناهمسان در یک اتاقک داریم. هر ذره بیش از دو تراز انرژی ندارد. این دو تراز انرژی ϵ_1 و ϵ_2 هستند، تابع پارش این سیستم را در دمای T حساب کنید. سپس فرض کنید که این دو ذره همسان هستند و تابع پارش را دوباره حساب کنید.

■ تمرین: فرض کنید که سه ذره ناهمسان در یک اتاقک داریم. هر ذره بیش از دو تراز انرژی ندارد. این دو تراز انرژی ϵ_1 و ϵ_2 هستند، تابع پارش این سیستم را در دمای T حساب کنید. سپس فرض کنید که این سه ذره همسان هستند و تابع پارش را دوباره حساب کنید.

۸ گاز ایده آل مولکولی

تا کنون گاز ایده آلی را بررسی کردیم که از اتم ها تشکیل شده بود و موقعیت هر اتم آن نیز تنها با مختصات مکان و تکانه اش مشخص می شد. در واقع فرض کرده که گاز از نقاط بدون بعد و بدون ساختاری تشکیل شده که هر نقطه اش سه درجه آزادی مکان و سه درجه آزادی سرعت بیشتر ندارد. این تصویر، تصویری ایده آل است. نخست این که اکثر گازها گازهای تک اتمی نیستند بلکه گازهای مولکولی هستند. بخار آب از مولکولهای H_2O تشکیل شده و گاز مونواکسید کربن یا آمونیاک نیز به ترتیب از مولکول های CO و NH_3 تشکیل شده است. این مولکول ها ساختار داخلی دارند، می توانند به دور محورهایی بچرخند، یا این که اتم های آنها حول نقطه تعادل خود نوسان کنند. هم چنین این مولکولها و اتم ها دارای الکترون هایی هستند که در به گرد هسته اتم ها حرکت می کنند. هم چنین هسته ها نیز ساختاری دارند و پروتون ها و نوترون ها در درون هسته حرکت می کنند. اگر بخواهیم دقیق باشیم می بایست همه این درجات آزادی را در توصیف میکرواحالت های مولکول های یک گاز به حساب بیاوریم. معنای این حرف این است که بستگی به مقدار دما ممکن است بعضی از این درجات آزادی تحریک شوند. اگر خیلی دقیق باشیم، باید این را هم در نظر بگیریم که این درجات آزادی بر یکدیگر اثر می گذارند. با این وجود می توان گفت که با تقریب خوبی، این درجات آزادی را می توان مستقل در نظر گرفت. در این صورت انرژی یک مولکول را می توان به صورت زیر نوشت:

$$\epsilon = \epsilon_{tr} + \epsilon_{rot} + \epsilon_{vib} + \epsilon_{el} + \epsilon_{nuc}. \quad (۶۳)$$

در این رابطه از چپ به راست انرژی ها نشان دهنده انرژی انتقالی مرکز جرم مولکول، انرژی دورانی آن، انرژی نوسانی آن، و سرانجام انرژی حرکتی الکترون ها حول هسته مولکول ها و انرژی درون هسته هاست. بازهم تاکید می کنیم که این رابطه نتیجه یک تقریب خیلی خوب است که بر مبنای آن این درجات آزادی را می توانیم مستقل بگیریم. در نتیجه وقتی که تابع پارش یک مولکول را در یک گاز ایده آل می نویسیم این تابع پارش به شکل زیر در می آید:

$$Z_1 = Z_{tr} Z_{rot} Z_{vib} Z_{el} Z_{nuc}. \quad (۶۴)$$

قبل از این که این توابع پارش را محاسبه کنیم، نخست اهمیت نسبی آنها را می سنجیم. این اهمیت را با مقایسه مقیاس های انرژی دخیل در هر کدام از این توابع پارش با انرژی افت و خیر گرمایی است. خواهیم دید که در هر دمایی این توابع پارش به همین ترتیبی که از چپ به راست در رابطه بالا نوشته شده اند، اهمیت دارند. یعنی تابع پارش انتقالی مهم ترین سهم را در تابع پارش دارد و پس از آن به ترتیب تابع پارش دورانی، نوسانی، الکترونی و هسته ای قرار دارند. انرژی جنبشی مرکز جرم مولکول را در نظر می گیریم و به صورت خیلی خام آن را تقریب می زنیم. ثابت پلانک را در دستگاه واحدهای متریک برابر با $\hbar \sim 10^{-34} \text{ Kg.m}^2.\text{s}^{-1}$ و ثابت بولتزمن را $k \sim 1.4 \times 10^{-23} \text{ Joule.Kelvin}^{-1}$ و دمای

اتاق را 300 Kelvin می گیریم. هم چنین فرض کرده ایم که گاز در ظرفی با ابعاد $L = 1\text{m}$ قرار دارد. هم چنین جرم مولکول را نیز برابر با 10^{-26} Kg معادل با جرم ده اتم هیدروژن گرفته ایم. در این صورت می توانیم نسبت انرژی های مختلف را به انرژی گرمایی یعنی kT بسنجیم.

■ **تابع پارد مربوط به انرژی جنبشی انتقالی** انرژی جنبشی مرکز جرم مولکول و نسبت آن به انرژی حرارتی تقریباً برابر است با:

$$\frac{\epsilon_{tr}}{kT} \sim \frac{\frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}}{kT} \sim 10^{-21}, \quad (۶۵)$$

که نشان می دهد در دمای اتاق، انرژی گرمایی در برابر ترازهای انرژی جنبشی مولکول بسیار بالاست و براحتی این گرما می تواند مولکول را به ترازهای بسیار بالا ببرد، به حدی که حتی ترازهای انرژی را بتوان به صورت پیوسته در نظر گرفت. بنابراین تابع پارش Z_{tr} برابر است با:

$$Z_{tr} = \int d^3r d^3p e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} = \frac{V}{\lambda^3}, \quad (۶۶)$$

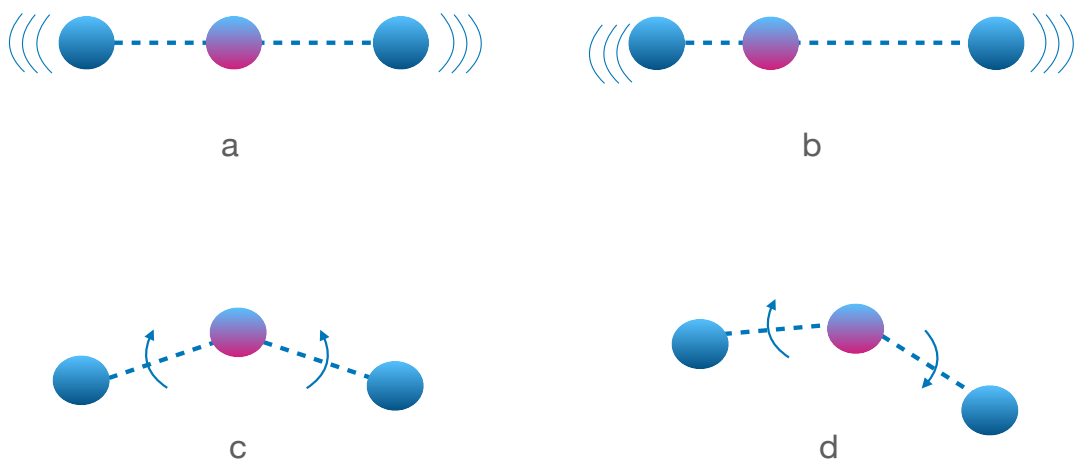
این عبارت همان تابع پارش انتقالی برای یک ذره بدون ساختار است که تا کنون به خوبی با آن آشنا شده ایم.

■ **تابع پارش مودهای نوسانی** یک مولکول بسته به ساختار آن می تواند مودهای نوسانی گوناگونی داشته باشد. تعداد این مودهای نوسانی

بستگی به تعداد اتم های مولکول دارد. به طور کلی مولکولی که دارای N اتم است، دارای $3N$ درجه آزادی است. از این تعداد 3 درجه آزادی مربوط به حرکت مرکز جرم است. سه درجه آزادی نیز مربوط به دوران مولکول به عنوان یک جسم صلب حول محورهای سه گانه مختصات است. درجات آزادی باقیمانده یعنی $3N - 6$ درجه مربوط به نوسانات اتم ها در مولکول است. برای بعضی از مولکولها مثلاً مولکول های خطی به دلیل ساختار ساده شان فقط دو نوع دوران وجود دارد و در نتیجه تعداد مودهای نوسانی برابر با $3N - 5$ است.

به عنوان مثال برای مولکول CO_2 چهار وجه یا مود نوسانی داریم که در شکل (۱۰) نشان داده شده اند. به طور کلی پیدا کردن فرکانس این وجوه نوسانی و چگونگی حرکت آنها کار سختی است و هر چه مولکول پیچیده تر باشد سخت تر است. البته این روزها با استفاده از نرم افزارهای مختلف شیمییدان ها می توانند این فرکانس را محاسبه کنند. هر چه که هست، این فرکانس ها تقریباً بین 10^{12} Hz و 10^{14} Hz هستند. بنابراین انرژی نوسانی مولکول تقریباً برابر است و نسبت آن در مقایسه با انرژی گرمایی از مرتبه یک است:

$$\frac{\epsilon_{vib}}{kT} \sim \frac{\hbar\omega}{kT} \sim \frac{1}{250} \text{ تا } \frac{100}{250}. \quad (۶۷)$$



شکل ۱۰: چهار وجه یا مود نوسانی در مولکول دی اکسید کربن. الف: اتم های اکسیژن به صورت متقارن و در امتداد محور مولکول نوسان می کنند. ب: اتم های اکسیژن به صورت نامتقارن در امتداد محور مولکول نوسان می کنند. پ: اتم های اکسیژن به صورت متقارن مولکول را خم می کنند. ت: اتم های اکسیژن به صورت نامتقارن مولکول را خم می کنند.

در نتیجه افت و خیز حرارتی براحتی می تواند ترازهای انرژی نوسانی را تحریک کند و باید آن را در نظر گرفت. این نسبت همچنین نشان می دهد که برای فرکانس های کم چون انرژی حرارتی خیلی بیشتر از فاصله بین ترازهای انرژی است می توان از مکانیک آماری کلاسیک برای این مودها استفاده کرد و اصل همپاری انرژی برای آنها برقرار است به این معنا که هر مود نوسانی سهمش در انرژی مولکول برابر با kT است، اما برای فرکانس های بالا، باید ترازهای انرژی نوسانی را، به صورت گسسته در نظر گرفت و اصل همپاری انرژی دیگر برقرار

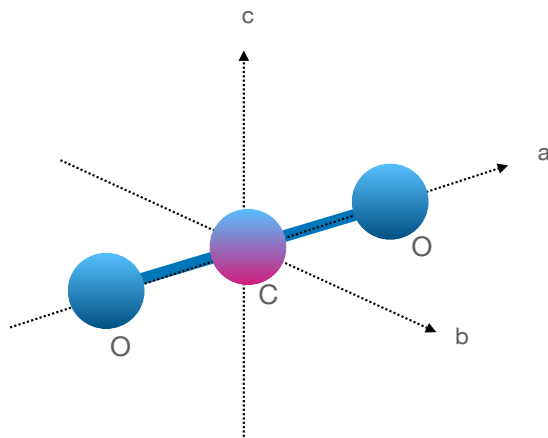
نیست. در نتیجه برای فرکانس های پایین (در محدوده 10^{12} Hz) تابع پارش برابر است با:

$$Z_{vib} = \frac{1}{h} \int dx dp e^{-\beta(\frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}kx^2)} = \frac{kT}{h\omega} \quad (68)$$

و برای فرکانس های بالا (در محدوده 10^{14} Hz) تابع پارش آن مود نوسانی برابر است با:

$$Z_{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n} = \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}. \quad (69)$$

ناشی از وجوه نوسانی مولکول است. اگر این مولکول یک مولکول ساده مثل CO باشد، تنها یک وجه نوسانی خواهد داشت. برای



شکل ۱۱: مولکول دی اکسید کربن می تواند حول محورهای b و c بچرخد. اما دوران آن حول محور x از حالت سکون آن قابل تمیز نیست.

مولکولهای پیچیده تر بیش از یک وجه نوسانی وجود دارد و تابع پارش Z_{vib} حاصل ضرب توابعی از نوع (۶۸) یا (۶۹) خواهد بود.

■ تابع پارش ناشی از دوران مولکول

یک مولکول می تواند مثل یک جسم صلب حول سه محور x , y , z بچرخد. هر کدام از این دوران ها بسته به میزان ممان اینرسی مولکول برای گردش حول آن محور یک انرژی مخصوص به خود دارند. برای بعضی از مولکولها فقط دو مود دورانی وجود دارد زیرا هر سه مود از هم قابل تشخیص نیستند. مثلا همانطور که در شکل (۱۱) نشان داده شده، فقط دو مود دورانی وجود دارد. وقتی مولکولی حول یک محور می چرخد، انرژی آن برابر است با:

$$\epsilon_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I}.$$

در واقع ترازهای انرژی دورانی این مولکول با دو عدد کوانتومی (j, m) مشخص می شوند (برای درک این دو عدد کوانتومی خواننده می تواند به یک درس مکانیک کوانتومی مراجعه کند.) و رابطه زیر برقرار است:

$$\hat{H}_{rot}|j, m\rangle = \frac{\hat{L}^2}{2I}|j, m\rangle = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2I}|j, m\rangle, \quad m = -j, \dots, j \quad (70)$$

مشخص می شوند. بنابراین نسبت انرژی دورانی یک مولکول به انرژی گرمایی تقریبا برابر است با:

$$\frac{\epsilon_{rot}}{kT} \sim \frac{\hbar^2}{I kT} \sim \frac{\hbar^2}{ml^2 kT} \sim 10^{-4}, \quad (71)$$

که در این رابطه I عدد تقریبی ممان اینرسی مولکول برای یکی از این چرخش هاست و l هم فاصله اتم ها از محور دوران و m جرم اتم هاست. این نسبت نشان می دهد انرژی حرارتی تنها پس از تحریک انرژی جنبشی و نوسانی می تواند مدهای دورانی را تحریک کند.

به این ترتیب تابع پارش دورانی مولکولی به صورت زیر در می آید:

$$Z_{rot} = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=-j}^j e^{-\beta \hbar^2 \frac{j(j+1)}{2I}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\beta \hbar^2 \frac{j(j+1)}{2I}} \quad (72)$$

می توان این جمع را با یک انتگرال به صورت زیر تقریب زد. متغیر جدیدی به صورت $x = j(j+1)$ تعریف می کنیم. در این صورت تابع پارش دورانی به صورت زیر در می آید:

$$Z_{rot} \approx \int_0^{\infty} dx e^{-\beta \hbar^2 \frac{x}{2I}} = \frac{1}{2\hbar} \sqrt{2\pi I kT} \equiv \frac{1}{\lambda^{rot}} \quad (73)$$

که در آن λ^{rot} را می توان طول موج دوبروی ناشی از دوران مولکول دانست.

■ انرژی ترازهای الکترونی و هسته ای درون اتم های یک مولکول

سرانجام به انرژی الکترون های درون اتم و پروتون های درون هسته ها می رسم. کافی است که از درس فیزیک جدید و مکانیک کوانتومی به یاد بیاوریم که انرژی پیوندی الکترون ها درون اتم ها در حدود ۱۰ الکترون ولت و انرژی پیوندی پروتون ها درون هسته در حدود یک میلیون برابر بیشتر از الکترون هاست. در نتیجه خواهیم داشت:

$$\frac{\epsilon_{elc}}{kT} \sim \frac{10 \times 10^{-19}}{10^{-23} \times 1000} \sim 10^2 \quad (74)$$

و

$$\frac{\epsilon_{nuc}}{kT} \sim \frac{10^6 \times 10^{-19}}{10^{-23} \times 1000} \sim 10^7. \quad (75)$$

که نشان می دهد ترازهای انرژی الکترون ها درون اتم ها و هم چنین پروتون ها درون هسته ها در دماهای حتی تا چندین هزار درجه کلوین هم به هیچ وجه تحریک نمی شوند و می توان با خیال راحت فرض کرد که الکترون های درون اتم ها و هم چنین پروتون های درون هسته ها همچنان در حالت پایه خود باقی می مانند. بنابراین در شرایط معمول نیازی به محاسبه توابع پارش برای انرژی لایه های الکترونی و هسته ای نیست.

به این ترتیب و با صرف نظر از تابع پارش الکترونی و هسته ای، تابع پارش یک گاز مولکولی ایده آل به صورت

$$Z_N = \frac{1}{N!} Z_1^N$$

نوشته می شود که در آن

$$Z_1 = Z_{tr} Z_{rot} Z_{vib} \quad (76)$$

است که هر کدام در بالا محاسبه شده اند. دقت کنید که تابع پارش نوسانی حاصل ضربی از توابع پارش نوسانی برای هر کدام از فرکانس هاست.

انرژی کل نیز که از رابطه $U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$ محاسبه می شود، برابر خواهد بود با

$$U = NU_1 = N(U_{tr} + U_{rot} + U_{vib}). \quad (77)$$

در دمای اتاق، انرژی حرارتی آن قدر نیست که بتواند موده های نوسانی و دورانی مولکول را تحریک کند و این مودها همچنان در حالت یخزده باقی می مانند. به عبارت بهتر، مولکول در حالت پایه انرژی دورانی یا نوسانی خود است. در این دماها انرژی فقط همان انرژی جنبشی مرکز جرم مولکول است. به تدریج که دما بالا می رود این مودها هم یک به یک تحریک می شوند. از روابطی که در بالا برای توابع پارش مختلف بدست آورده ایم معلوم می شود که

$$U = N(3kT + m\frac{1}{2}kT + U_{vib}) \quad (78)$$

که در آن m تعداد موده های دورانی است که در اثر حرارت تحریک شده اند یا به اصطلاح از حالت یخ زدگی بیرون آمده اند. با افزایش دما، انرژی حرارتی در این مدهای فعال نیز ذخیره می شود. به همین دلیل است که ظرفیت گرمایی گاز مولکولی رفتارش نسبت به دما یک رفتار پلکانی است.

۹ چگالی حالت ها

در این بخش می خواهیم به موضوعی بپردازیم که همواره در محاسبات مکانیک آماری با آن سروکار پیدا می کنیم. در بسیاری از وضعیت ها می خواهیم یک تابع از انرژی را روی تمامی ترازهای کوانتومی یک ذره جمع بزنیم. بسته به این که انرژی چه نوع بستگی با اعداد کوانتومی مشخص کننده ترازهای انرژی داشته باشد، می توان این جمع را بدون اینکه مرتکب خطایی شویم به یک انتگرال تبدیل کنیم و آن انتگرال را محاسبه کنیم.

در تبدیل جمع به انتگرال همیشه به کمیتی می‌رسیم که آن را چگالی حالت ها A می‌خوانیم. این تابع بیان می‌کند که در هر بازه انرژی $\Delta\epsilon$ چه تعداد تراز کوانتومی وجود داشته است. بنابراین کاری که صورت می‌گیرد همواره به شکل زیر است:

$$\sum_n F(\epsilon_n) = \int d\epsilon g(\epsilon) F(\epsilon) \quad (79)$$

در این جا n نشان دهنده کلیه اعداد کوانتومی ای است که یک تراز انرژی را مشخص می‌کند. $g(\epsilon)$ نیز همان چگالی حالت هاست. شکل این تابع بستگی به این دارد که بستگی انرژی به اعداد کوانتومی چگونه است و این هم به نوبه خود بستگی دارد به این که در چه بعدی هستیم و این که آیا ذره غیرنسبیتی است یا نسبیتی. چگونگی بدست آوردن تابع چگالی حالت ها را در سه مثال زیر توضیح می‌دهیم.

■ **چگالی حالت ها در یک بعد:** فرض کنید که می‌خواهیم کمیت زیر را حساب کنیم:

$$Z = \sum_n f\left(\frac{\beta \hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2\right). \quad (80)$$

خواننده در این جا متوجه می‌شود که متغیر درون تابع چیزی نیست جز انرژی یک ذره در چاه پتانسیل بی نهایت عمیق به پهنای L که بر kT تقسیم شده است و بنابراین بدون بعد است. کوچک بودن این ضریب نیز به این معناست که فاصله انرژی سطوح مختلف در مقایسه با میزان متوسط انرژی گرمایی یک ذره یعنی kT کم است. بنابراین قرار می‌دهیم:

$$Z = \sum_n f(\alpha n^2). \quad (81)$$

که در آن $\alpha = \frac{\hbar^2 \pi^2 \beta}{2mL^2}$. بنابراین قرار می‌دهیم:

$$\epsilon := \alpha n^2 \quad \longrightarrow \quad \Delta\epsilon = 2\alpha n \Delta n \quad (82)$$

و یا

$$\Delta\epsilon = 2\alpha \left(\frac{\epsilon}{\alpha}\right)^{1/2} \Delta n = 2(\alpha\epsilon)^{1/2} \Delta n. \quad (83)$$

و از آنجا

$$\Delta n = \frac{1}{2}(\alpha\epsilon)^{-1/2} \Delta\epsilon \quad (84)$$

Density of States^A

در نتیجه می توانیم بنویسیم:

$$Z = \int \frac{1}{2}(\alpha\epsilon)^{-1/2} d\epsilon f(\epsilon). \quad (۸۵)$$

عبارت $g(\epsilon)d\epsilon := \frac{1}{2}(\alpha\epsilon)^{-1/2}d\epsilon$ در واقع بیان می کند که در هر بازه ϵ (در این جا انرژی) چه تعداد متغیر گسسته (در اینجا حالت) وجود داشته است. بنابراین آن را چگالی حالت ها می خوانیم. طبیعی است که این عبارت در این جا مختص بعد یک است. مثال بعدی نشان می دهد که چگالی حالت ها برای دو بعد یا بیشتر چگونه حساب می شود.

■ **چگالی حالت ها در بعد d .** حال جمع زیر را در نظر می گیریم:

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_d} f\left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}(n_1^2 + n_2^2 + \dots + n_d^2)\right). \quad (۸۶)$$

متغیر تابع در اینجا انرژی یک ذره در چاه پتانسیل عمیق d بعدی است. می نویسیم:

$$x_1 = \alpha n_1, \quad x_2 = \alpha n_2, \quad \dots \quad x_d = \alpha n_d \quad (۸۷)$$

$$\alpha = \left(\frac{\hbar \pi}{2mL^2}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

بنابراین

$$\Delta x_1 \Delta x_2 \dots \Delta x_d = \alpha^d \Delta n_1 \Delta n_2 \dots \Delta n_d \quad (۸۸)$$

و در نتیجه

$$\sum_{n_1, n_2, \dots, n_d} f(n_1, n_2, \dots, n_d) = \frac{1}{\alpha^d} \int d^d x f(x_1^2 + \dots + x_d^2) = \frac{1}{\alpha^d} \int x^{d-1} dx d\Omega_{d-1} f(x^2). \quad (۸۹)$$

در اینجا، انتگرال روی زاویه فضایی، سطح یک پوسته کروی $d-1$ بعدی به شعاع یک را تولید می کند که آن را با S_{d-1} نشان می دهیم.

اگر دقت کنیم متغیر درون انتگرال هم چیزی نیست جز انرژی. یعنی $x^2 = \epsilon$. در نتیجه

$$x^{d-1} dx = \frac{1}{2} \epsilon^{\frac{d}{2}-1} d\epsilon. \quad (۹۰)$$

بنابر این می نویسیم:

$$Z = \frac{1}{\alpha^d} S_{d-1} \int \frac{1}{2} \epsilon^{\frac{d}{2}-1} d\epsilon f(\epsilon). \quad (91)$$

عبارت بالا را به صورت زیر می نویسیم:

$$Z = \int g(\epsilon) d\epsilon f(\epsilon) \quad (92)$$

که در آن

$$g(\epsilon) = \frac{1}{\alpha^d} S_{d-1} \frac{1}{2} \epsilon^{\frac{d}{2}-1} \quad (93)$$

چگالی حالت ها نام دارد.

■ چگالی حالت ها برای ذره فوق نسبیتی در بعد d . برای یک ذره فوق نسبیتی انرژی به صورت زیر است:

$$\epsilon = pc = \hbar kc. \quad (94)$$

که در آن $k = \sqrt{k_1^2 + \dots + k_d^2}$ اندازه تکانه است و تکانه ها هم چنان مثل قبل کوانتیده هستند یعنی $k_i = \frac{\pi}{L} n_i$.

در چنین مثالی ممکن است بخواهیم جمع زیر را حساب کنیم:

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_d} f\left(\hbar c \frac{\pi}{L} \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + \dots + n_d^2}\right). \quad (95)$$

می نویسیم:

$$x_1 = \alpha n_1, \quad x_2 = \alpha n_2, \quad \dots, \quad x_d = \alpha n_d \quad (96)$$

که در آن $\alpha = \hbar c \frac{\pi}{L}$. بنابراین مثل قبل داریم

$$\sum_{n_1, n_2, \dots, n_d} f(n_1, n_2, \dots, n_d) = \frac{1}{\alpha^d} \int d^d x f(\sqrt{x_1^2 + \dots + x_d^2}) = \frac{1}{\alpha^d} \int x^{d-1} dx d\Omega_{d-1} f(x). \quad (97)$$

متغیر درون انتگرال هم چیزی نیست جز انرژی. یعنی $\epsilon = x$. در نتیجه

$$Z = \frac{1}{\alpha^d} S_{d-1} \int \epsilon^{d-1} d\epsilon f(\epsilon). \quad (98)$$

عبارت بالا را به صورت زیر می نویسیم:

$$Z = \int g(\epsilon) d\epsilon f(\epsilon) \quad (99)$$

که در آن

$$g(\epsilon) = \frac{1}{\alpha^d} S_{d-1} \epsilon^{d-1} \quad (100)$$

چگالی حالت ها نام دارد.

۱.۹ قضیه همپاری انرژی

قضیه همپاری انرژی^۹ بیان می کند که به ازای هر جمله مربعی موجود در عبارت هامیلتونی برای یک سیستم کلاسیک، سهمی برابر با $\frac{1}{2}kT$ در انرژی متوسط سیستم وجود خواهد داشت. اثبات این قضیه بسیار ساده است. یک متغیر مثل q_1 را در نظر بگیرید که در هامیلتونی به صورت مربعی وارد شده است:

$$H(q_1, q_2, \dots, q_N) = \alpha q_1^2 + H'(q_2, q_3, \dots, q_N) \quad (101)$$

در این صورت تابع پارش برابر می شود با:

$$Z = C \int dq_1 dq_2 \dots dq_N e^{-\beta H(q_1, q_2, \dots, q_N)} = \int dq_1 e^{-\beta \alpha q_1^2} Z' \quad (102)$$

که در آن C یک ثابت شامل h ، $N!$ و این جور چیزها و Z' حاصل انتگرال گیری روی بقیه متغیرهاست. بنابراین با محاسبه انتگرال روی q_1 خواهیم داشت:

$$Z(\beta) = \left(\frac{\pi}{\beta\alpha}\right)^{\frac{1}{2}} Z'(\beta) \quad (103)$$

و از آنجا انرژی متوسط کل سیستم برابر می شود با:

$$U = \frac{1}{2\beta} - \frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z'(\beta) = \frac{1}{2}kT + U'. \quad (104)$$

بنابر این به ازای درجه آزادی q_1 سهمی از انرژی به اندازه $\frac{1}{2}kT$ ایجاد شده است. این قضیه، قضیه همپاری انرژی نام دارد. اگر H دارای N متغیر درجه ۲ باشد، سهم آنها در انرژی متوسط برابر با $\frac{1}{2}NkT$ خواهد بود.

^۹ Equipartition of Energy

۱۰ نوسانگرهای هارمونیک مستقل از هم

در این بخش می‌خواهیم مکانیک آماری یک مجموعه از نوسانگرهای هارمونیک مستقل از هم را مطالعه کنیم. چنین سیستمی در بسیاری از پدیده‌های فیزیک رخ می‌دهد که در انتهای این بخش به یکی از مهمترین آنها یعنی ظرفیت گرمایی ویژه جامدات اشاره می‌کنیم. هامیلتونی چنین سیستمی به شکل زیر است:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \omega_i^2 q_i^2, \quad (10.5)$$

۱۰.۱۰ نوسانات کلاسیک

تابع پارش این سیستم برابر است با:

$$Z = \int \prod_{i=1}^N \left(\frac{dq_i dp_i}{h} \right) e^{-\beta H} = \prod_{i=1}^N \int \frac{dq_i dp_i}{h} e^{-\beta \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_i^2 q_i^2 \right)} \quad (10.6)$$

و پس از محاسبه انتگرال‌ها

$$Z = \prod_{i=1}^N \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta m \omega_i^2}} = \prod_{i=1}^N \left(\frac{kT}{\hbar \omega_i} \right) \quad (10.7)$$

در نتیجه

$$\ln Z = -N \ln \beta + \dots \quad (10.8)$$

که در آن منظور از ... جملاتی است که ربطی به β ندارند. بنابر انرژی متوسط برابر خواهد بود با:

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = NkT \quad (10.9)$$

ظرفیت گرمایی این جامد برابر خواهد بود با:

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = Nk, \quad (110)$$

که در همه دماها ثابت است. برای یک جامد سه بعدی ظرفیت گرمایی ویژه (ظرفیت گرمایی به ازای هر مول) برابر خواهد بود با

$$C_V = 3R \quad (111)$$

زیرا تعداد نوسانگرهای این جامد سه برابر تعداد اتمهاست. این نتیجه در دماهای بالا بخوبی با نتایج تجربی موافق است. اما در دماهای پایین ظرفیت گرمایی مشاهده شده به سمت صفر میل می کند که به کلی با این نتیجه مابینت دارد. نکته مهم این است که فرکانس نوسانات را دلخواه گرفته ایم و با وجود این بازهم ظرفیت گرمایی مقدار ثابت Nk شده است. این نتیجه نشان می دهد که در عدم تطابق ظرفیت گرمایی جامدات و نتایج تجربی پیچیدگی های ساختاری جامد نقشی ندارد و یک مفهوم یا تصور بنیادی است که نیاز به اصلاح دارد.

■ تمرین: آنتروپی این جامد و هم چنین انرژی آزاد هلمهولتز را حساب کنید.

۲.۱۰ نوسانات کوانتومی

دلیل عدم مطابقت ظرفیت گرمایی جامدات با نتایج تجربی این است که در دماهای پایین گسستگی سطوح انرژی نوسانگرها نقش مهمی بازی می کند، این نکته ای است که در محاسبه ظرفیت گرمایی به شکلی که در بخش گذشته دیدیم نادیده انگاشته شده است. حال همان مجموعه از نوسانگرها را به صورت کوانتومی در نظر می گیریم. در این صورت هامیلتونی به صورت یک عملگر نوشته می شود:

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \omega_i \hat{q}_i^2 \right) \quad (112)$$

از مکانیک کوانتومی می دانیم که این هامیلتونی را می توان به صورت زیر نوشت:

$$H = \sum_{i=1}^N \hbar \omega_i \left(a_i^\dagger a_i + \frac{1}{2} \right) \quad (113)$$

که در آن a_i و $a_i^\dagger$ عملگرهای پایین برنده و بالا برنده در طیف نوسانگر i ام هستند. ویژه حالت های این هامیلتونی با N تا عدد کوانتومی $n_1, n_2, \dots, n_N$ مشخص می شوند:

$$H|n_1, n_2, \dots, n_N\rangle = E_n|n_1, n_2, \dots, n_N\rangle \quad (114)$$

که در آن

$$E_{\mathbf{n}} = \sum_{i=1}^N \hbar \omega_i (n_i + \frac{1}{2}), \quad n_i = 0, 1, 2, \dots \quad (115)$$

تابع پارش برابر خواهد بود با:

$$Z_N = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \hbar \omega_i (n_i + \frac{1}{2})}. \quad (116)$$

محاسبه Z_N ساده است:

$$Z_N = \prod_{i=1}^N \left(\sum_{n_i} e^{-\beta \hbar \omega_i (n_i + \frac{1}{2})} \right) = \prod_{i=1}^N Z_i, \quad (117)$$

که در آن Z_i تابع پارش مربوط به نوسانگر i ام است. Z_i از یک سری هندسی ساده پیدا می شود:

$$\begin{aligned} Z_i &= e^{-\beta \hbar \frac{\omega_i}{2}} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_i / 2} - e^{-\beta \hbar \omega_i / 2}} \\ &= \frac{1}{2 \sinh \frac{\beta \hbar \omega_i}{2}}. \end{aligned} \quad (118)$$

بنابراین

$$Z_N = \prod_{i=1}^N \frac{1}{2 \sinh \frac{\beta \hbar \omega_i}{2}}. \quad (119)$$

انرژی U_N برابر خواهد بود با:

$$U_N = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N = -\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{i=1}^N \ln Z_i = \sum_{i=1}^N U_i, \quad (120)$$

که در آن U_i انرژی متوسط یک نوسانگر است:

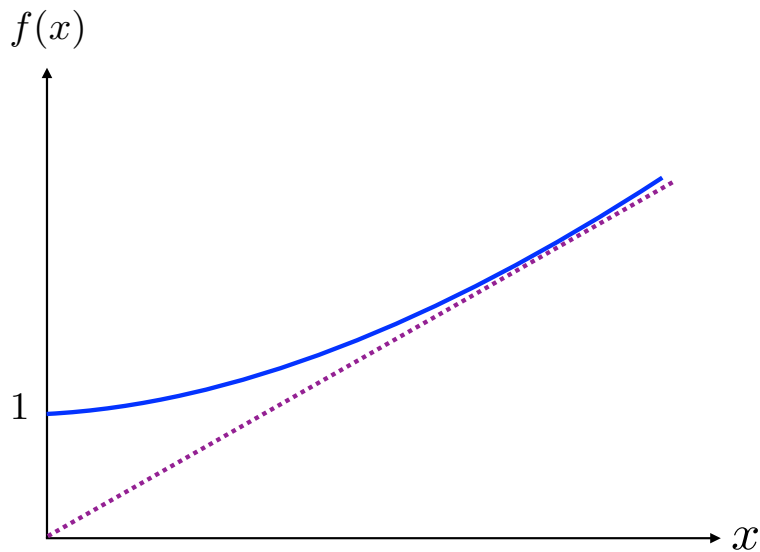
$$U_i = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{1}{2 \sinh \frac{\beta \hbar \omega_i}{2}} = \frac{\hbar \omega_i}{2} \coth \frac{\beta \hbar \omega_i}{2}. \quad (121)$$

بنابر این انرژی متوسط یک نوسانگر کوانتومی با فرکانس ω برابر است با:

$$U = \frac{\hbar \omega}{2} \coth \frac{\hbar \omega}{2kT} \quad (122)$$

و یا

$$U = kT f(x) \quad (123)$$



شکل ۱۲: تابع $f(x)$.

که در آن $f(x) = x \coth x$ تابعی از پارامتر $x = \frac{\hbar\omega}{2kT}$ است. شکل (۱۲) تابع $f(x)$ را نشان می دهد. مشاهده می کنیم که

$$U = \begin{cases} kT & \frac{\hbar\omega}{2} \ll kT \quad (x \ll 1) \\ \frac{\hbar\omega}{2} & \frac{\hbar\omega}{2} \gg kT \quad (x \gg 1) \end{cases} \quad (۱۲۴)$$

انرژی متوسط مجموعه نوسانگرها برابر می شود با:

$$U_N = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar\omega_i}{2} \coth \frac{\hbar\omega_i}{2kT} \quad (۱۲۵)$$

ظرفیت گرمایی ویژه این مجموعه برابر می شود با:

$$C_V = \frac{dU_N}{dT} = k \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hbar\omega_i}{2kT} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2 \left(\frac{\hbar\omega_i}{2kT} \right)} \quad (۱۲۶)$$

۳.۱۰ ظرفیت گرمایی ویژه جامدات

بخش عمده ای از ظرفیت گرمایی جامدات ناشی از نوسانات شبکه بلوری اتم های آنهاست. گرما باعث افزایش دامنه این نوسانات و بالا رفتن بیشتر دما می شود. البته گاز الکترونی درون جامد نیز در این ظرفیت گرمایی نقش دارد ولی نقش آن در مقایسه با نوسانات شبکه بلوری بسیار کم است. کاربرد مکانیک آماری و محاسبه ظرفیت گرمایی جامدات و تطبیق آن با تجربه یکی از مهم ترین چالش های فیزیک کلاسیک در پایان قرن نوزدهم بوده که نهایتاً به کشف مکانیک کوانتومی انجامیده است. در این بخش، نخست ظرفیت گرمایی جامدات را وقتی نوسانات را به صورت کلاسیک در نظر می گیریم مطالعه می کنیم. نتیجه ای که بدست می آوریم در دماهای بالا با تجربه توافق خوبی دارد ولی توافق آن با تجربه در دماهای پایین به شدت نادرست است. سپس نوسانات را به صورت کوانتومی در نظر می گیریم و می بینیم توافق نظریه با تجربه در همه دماها کامل است. یک جامد از یک شبکه یونی یا اتمی بعلاوه گاز الکترونی که توسط یون ها آزاد شده، تشکیل شده است. در این جا می خواهیم ظرفیت گرمایی ویژه این شبکه را حساب کنیم. در این قسمت از ظرفیت گرمایی ویژه گاز الکترونی صرف نظر می کنیم. نوسانات شبکه یونی با هامیلتونی کلی زیر توصیف می شود:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N k_{ij} \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j. \quad (127)$$

در حقیقت k_{ij} عبارت است از $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial \vec{r}_i \partial \vec{r}_j} \right) |_{\vec{r}_0}$ یعنی مشتقات درجه دوم پتانسیل کلی حول نقطه تعادل و جمله دوم هامیلتونی نشان دهنده نوسانات حول این نقطه تعادل است. هامیلتونی فوق در بردارنده $3N$ نقطه و $3N$ تکانه کانونیک است. با یک تبدیل کانونیک

$$(\vec{r}_i, \vec{p}_i)_{i=1, \dots, N} \longrightarrow (Q_\alpha, P_\alpha)_{\alpha=1 \dots 3N} \quad (128)$$

که لزومی ندارد فرم دقیق آن را پیدا کنیم می توانیم هامیلتونی فوق را به صورت زیر بنویسیم:

$$H = \sum_{\alpha=1}^{3N} \frac{P_\alpha^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_\alpha^2 Q_\alpha^2 \quad (129)$$

که در آن $m \omega_\alpha^2$ ویژه مقادیرهای ماتریس $3N$ بعدی K هستند. از آنجا که این ماتریس مثبت معین است (شرط تعادل پایدار برای V)، این ویژه مقادیرها همگی مثبت بوده و بنابراین می توانیم آن ها را مثبت گرفته و به صورت $m \omega_\alpha^2$ نشان دهیم.

■ تمرین: ثابت کنید که در یک تبدیل کانونیک اندازه حجم انتگرال در فضای فاز یعنی $d^N \vec{r} d^N \vec{p}$ تغییر نمی کند و بنابراین تابع پارش ثابت باقی می ماند.

حال که شبکه جامد را به یک مجموعه از نوسانگرهای هارمونیک بدون برهم کنش تبدیل کردیم می توانیم ظرفیت گرمایی ویژه جامدات را حساب کنیم. اگر این نوسانگرها را به صورت کلاسیک در نظر بگیریم، از قضیه همپاری انرژی بدست می آوریم که انرژی متوسط این شبکه برابر

با $3NkT$ و در نتیجه ظرفیت گرمایی آن برابر با $3Nk = 3nR$ ژول بر کلون است. بنابراین ظرفیت گرمایی ویژه برابر با $3R$ ژول بر کلون بر مول خواهد بود. این نتیجه اگر چه در دماهای بالا با نتایج تجربی تطابق دارد، در دماهای پایین کاملاً با تجربه تناقض دارد، زیرا آزمایش های متعدد نشان می دهند که ظرفیت گرمایی ویژه جامدات در دماهای پایین به سمت صفر میل می کند. این تناقض یکی از مسایل مهم و حل نشده فیزیک کلاسیک در پایان قرن نوزدهم بوده است که توجه به آن به ظهور مکانیک کوانتومی انجامیده است. حال فرض کنید که نوسانگرهای مربوطه کوانتومی هستند. در این صورت ظرفیت گرمایی ویژه از رابطه (۱۲۵) بدست می آید یعنی

$$C_V = \frac{dU_N}{dT} = k \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\hbar\omega_i}{2kT} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2\left(\frac{\hbar\omega_i}{2kT}\right)}. \quad (130)$$

این راه حل برای مسئله ظرفیت گرمایی جامدات نخستین بار توسط اینشتین بدست آمد. وی برای محاسبه بیشتر فرض کرد که فرکانس همه نوسانگرها باهم مساوی است. در این صورت رابطه بالا تبدیل می شود به :

$$C_V = 3Nk \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)} =: 3Nk\phi\left(\frac{T}{T_E}\right) \quad (131)$$

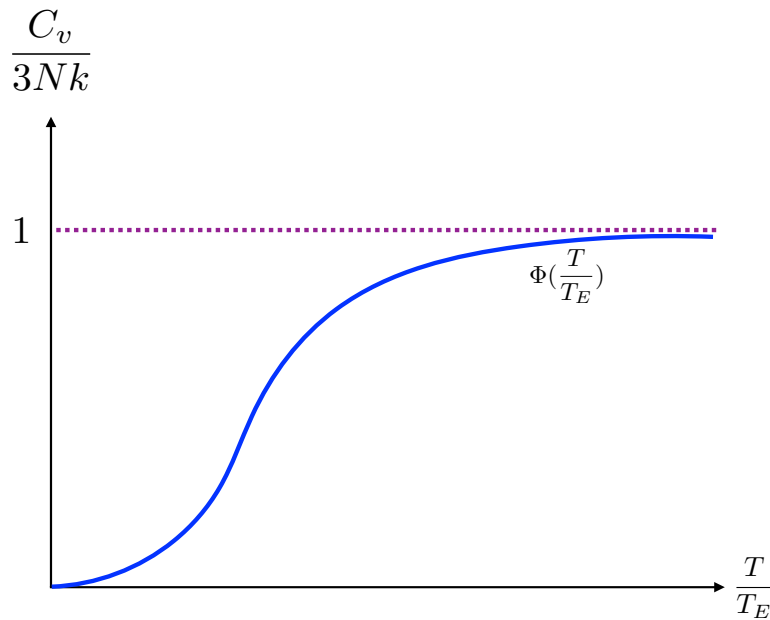
که در آن $T_E := \frac{\hbar\omega}{2k}$ اصطلاحاً دمای اینشتین برای این جامد خوانده می شود و تابع نیز به صورت زیر تعریف شده است: ϕ

$$\phi(x) := \frac{1}{x^2 \sinh^2\left(\frac{1}{x}\right)}. \quad (132)$$

همانطور که در شکل (۱۳) دیده می شود، راه حل اینشتین تناقض بین نظریه و تجربه را برطرف می کند. این کار یکی از موفقیت های بزرگ نظریه کوانتومی بوده است. این که سطوح انرژی نوسانگرها گسسته هستند و نه پیوسته باعث رفع این ناسازگاری شده است. اما از نظر کیفی این امر چگونه حاصل شده است؟ چرا گسسته شدن سطوح انرژی باعث صفر شدن ظرفیت گرمایی ویژه در دمای صفر می شود؟ پاسخ آن بسیار ساده است. بنابر تعریف $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{N,V}$ است، یعنی این که به ازای افزایش درجه حرارت، چه مقدار انرژی سیستم بالا می رود. شکل (۱۴) دو مجموعه نوسانگر کلاسیک (با طیف پیوسته) و کوانتومی (با طیف گسسته) را نشان می دهد. در شکل سمت راست دما صفر است و همه نوسانگرها در حالت پایه هستند. در شکل سمت چپ دما کمی بالا رفته است. انرژی نوسانگرهای کلاسیک هر کدام کمی بالا رفته است. بنابراین انرژی کل سیستم کمی بالا رفته ولی نوسانگرهای کوانتومی هنوز هیچ کدام تحریک نشده اند، یا به عبارت دقیق تر احتمال این که انرژی نوسانگر بالا رفته باشد بسیار کم است. این اختلاف ایده اصلی را نشان می دهد، شکل (۱۴).

آیا مدل اینشتین با تجربه سازگاری کامل دارد؟ پاسخ این سوال منفی است. آزمایش های دقیق نشان می دهند که در دماهای پایین ظرفیت گرمایی به صورت T^3 به سمت صفر میل می کند و حال آنکه رابطه (۱۳۲) نشان می دهد که ظرفیت گرمایی به شکل زیر به سمت صفر میل می کند:

$$\frac{C_V}{3Nk} \rightarrow \frac{4}{x^2} e^{-2x} = \frac{4T_E^2}{T^2} e^{-2\frac{T}{T_E}}. \quad (133)$$



شکل ۱۳: ظرفیت گرمایی ویژه جامدات در مدل اینشتین.

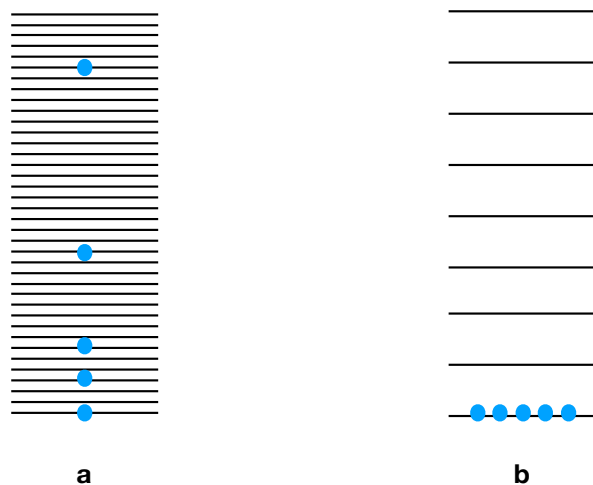
مدل صحیحی که با الهام از مدل اینشتین سعی در توضیح دقیق تر این پدیده دارد مدل دیبای نام دارد که توسط شیمی فیزیکدان پیترو جی . دیبای^{۱۰} ارائه شده است.

■ مدل دیبای:

در مدل اینشتین فرض شده بود که همه نوسانگرها دارای یک فرکانس هستند. ولی در واقع چنین نیست. فرکانس های ω_α یعنی طیف فرکانس های طبیعی نوسانات شبکه جامد از قطری کردن هامیلتونی بدست می آیند. در یک تصویر ساده می توان فرض کرد که فرکانس های طبیعی و در نتیجه طول موج های نوسانات طبیعی یک شبکه جامد که ابعاد بزرگ آن L و فاصله اتم هایش از یکدیگر a است هر مقداری را از a تا L در بر می گیرد. وقتی که این جامد در یک مود یا وجه طبیعی قرار می گیرد به این معناست که همه اتم ها به طور هماهنگ با یک فرکانس نوسان می کنند و یک موج ایستاده بوجود می آورند. هرگاه شرایط مرزی پریودیک برای این موج ایستاده قائل شویم معادله نوسانات به شکل زیر خواهد بود:

$$\Psi_{\vec{n}}(\vec{R}, t) = A \sin \frac{2\pi n_1}{L} x \sin \frac{2\pi n_2}{L} y \sin \frac{2\pi n_3}{L} z \sin(\omega t), \quad (۱۳۴)$$

^{۱۰}Peter J. Debye



شکل ۱۴: شکل سمت چپ: وقتی که دما بالاست سطوح انرژی نوسانگر در مقایسه با متوسط انرژی گرمایی یعنی kT پیوسته دیده می شوند. شکل سمت راست: وقتی که دما پایین است گسسته بودن انرژی نوسانگرها مشهود می شود.

که در آن n_1, n_2, n_3 اعداد صحیح مثبتی هستند که بردار موج را تعیین می کنند. یعنی

$$\vec{k} = (k_x, k_y, k_z) = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z) \quad (۱۳۵)$$

و $\vec{R} = (x, y, z)$ بردار مکان اتم ها را نشان می دهد و ω فرکانس نوسان است. برای این موج داریم:

$$\omega^2 = |\vec{k}|^2 v^2 = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 c^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (۱۳۶)$$

که در آن c سرعت انتشار این امواج در جامد است. به ازای هر سه عدد n_x, n_y, n_z یک فرکانس طبیعی وجود دارد. از معادله بالا تعداد نقاطی

که متناظر با فرکانس طبیعی کمتر از ω هستند برابر است با $\frac{1}{8}$ کره ای به شعاع $\frac{\omega L}{2\pi c}$ یعنی $\Omega(\omega) = \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\omega L}{2\pi c}\right)^3$.

بنابراین تعداد مودهای طبیعی که فرکانس آنها بین ω و $\omega + d\omega$ است برابر است با:

$$g(\omega)d\omega = \Omega'(\omega)d\omega = \frac{\pi}{2} \omega^2 \left(\frac{L}{2\pi c}\right)^3 d\omega. \quad (۱۳۷)$$

این فرکانس ها از یک مقدار می نیمم تا یک مقدار ماکزیمم را در بر می گیرند. برای یافتن این مقادیر توجه می کنیم که $\omega = |k|c$ و یا $\omega = \frac{2\pi}{\lambda}c$ که در آن λ طول موج است. از آنجا که λ نمی تواند از $2a$ کوچکتر باشد و از L نیز نمی تواند بزرگتر باشد، خواهیم داشت:

$$\frac{2\pi}{L}c \leq \omega \leq \frac{\pi}{a}c$$

از آنجا که L خیلی نسبت به فاصله بین اتم ها بزرگ است می توانیم حد طرف چپ را مساوی صفر قرار دهیم. یعنی

$$0 \leq \omega \leq \frac{\pi}{a}c = \omega_{max}.$$

با این مقدمات رابطه (۱۲۵) به شکل زیر در می آید:

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar\omega_i}{2} \coth \frac{\hbar\omega_i}{2kT} = \int_0^{\omega_{max}} g(\omega) d\omega \frac{\hbar\omega}{2} \coth \frac{\hbar\omega}{2kT}, \quad (138)$$

و با جایگذاری $g(\omega)$

$$U = \frac{V}{16\pi^2 c^2} \int_0^{\omega_{max}} \omega^2 d\omega kT \frac{\hbar\omega}{2kT} \coth \frac{\hbar\omega}{2kT}, \quad (139)$$

که در آن $V = L^3$ حجم جامد است. برای آنکه رفتار U و در نتیجه C_V را بر حسب T بدست بیاوریم، نیازی به محاسبه دقیق انتگرال بالا نیست. کافی است که یک تغییر متغیر انجام دهیم. قرار می دهیم:

$$x := \frac{\hbar\omega}{2kT}, \quad \longrightarrow \quad x_{max} = \frac{\hbar\omega_{max}}{2kT} = \frac{T_D}{T}, \quad (140)$$

که در آن $T_D := \frac{\hbar\omega_{max}}{2k}$ دمای دیبای خوانده می شود. بنابراین

$$U = \frac{V}{16\pi^2 c^2} kT \left(\frac{2kT}{\hbar}\right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} x^3 \coth x dx. \quad (141)$$

حال می توان دید که در حد $T \rightarrow 0$ انتگرال مستقل از T شده و در نتیجه U متناسب با T^4 می شود. این نتیجه به این معناست که C_V متناسب با T^3 می شود که همان نتیجه ای است که از آزمایش ها حاصل شده است.

■ **یک نکته:** (دقت در رابطه (۱۴۱) نشان می دهد که انتگرالی که در این رابطه وجود دارد واگراست، بنابراین برای این نتیجه گیری که ظرفیت گرمایی واقعا متناسب با T^3 است، می بایست استدلال دقیقتری به کار برد.)^{۱۱} در زیر استدلال دقیق تری را توضیح می دهیم.

^{۱۱} این دقت را من مرهون دانشجوی این درس، سپهر سلمانی یگانه هستم که با خواندن متن درسنامه به این نکته توجه کرده است.

انرژی را از رابطه (۱۴۱) می توان به صورت زیر نوشت:

$$U = AT^4 \int_0^{\frac{T_D}{T}} x^3 \coth x dx. \quad (142)$$

اشکال در این است که انتگرال موجود در این رابطه در T های بزرگ واکراست و در نتیجه با تغییر T به شدت تغییر می کند و آنچنانکه فکر می کنیم مستقل از T نیست. در واقع از آنجا که T به صفر نمی رسد این انتگرال بی نهایت نیست ولی بسیار بزرگ است و با تغییر T نیز تغییر می کند. در نتیجه برای محاسبه ظرفیت گرمایی باید تغییرات این انتگرال را محاسبه کنیم. با محاسبه مشتق از رابطه بالا و توجه به روابط کلی زیر

$$\frac{d}{dx} \int_0^x f(u) du = f(x) \quad , \quad \frac{d}{dx} \int_0^{y(x)} f(u) du = \frac{dy}{dx} f(y(x)) \quad (143)$$

به نتیجه زیر می رسیم:

$$C_V = \frac{dU}{dT} = 4AT^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} x^3 \coth x dx + AT^4 \times \left(-\frac{T_D}{T^2} \left(\frac{T_D}{T} \right)^3 \coth \frac{T_D}{T} \right) \quad (144)$$

از آنجا که در $T \ll T_D$ های خیلی کوچک جمله $\coth \frac{T_D}{T}$ تقریباً برابر با یک است، عبارت (۱۴۴) را می توان پس از خلاصه کردن به شکل زیر نوشت:

$$C_V = 4AT^3 \left[J - \frac{1}{4} \left(\frac{T_D}{T} \right)^4 \right]. \quad (145)$$

که در آن

$$J = \int_0^{\frac{T_D}{T}} x^3 \coth x dx$$

حال نکته در این است که هم این انتگرال و هم عبارت $\frac{T_D}{T}$ هر دو بسیار بزرگ هستند، اما اگر به طور دقیق تر نگاه کنیم می توانیم از عبارت دومی در مقابل اولی صرف نظر کنیم. دلیل اش هم این است که

$$\lim_{x \rightarrow 0} \coth x \rightarrow \infty \quad (146)$$

و در نتیجه با توجه به حد پایین انتگرال داریم

$$J \equiv \int_0^{\frac{T_D}{T}} x^3 \coth x dx \gg \int_0^{\frac{T_D}{T}} x^3 dx = \frac{1}{4} \left(\frac{T_D}{T} \right)^4. \quad (147)$$

تا کنون مکانیک آماری گاز ایده آل و هم چنین نوسانات یک جامد را بررسی کرده ایم. هر دوی این سامانه ها از سامانه های کوچکتری تشکیل شده اند که با هم برهم کنش ندارند. مثالی که اکنون مطالعه می کنیم نیز از سامانه های بدون برهم کنش تشکیل شده و تنها تفاوت اش با دو مثال قبلی این است که هر سامانه تعداد محدودی تراز انرژی دارد. این تعداد محدود به سادگی بازهم بیشتری منجر می شود ضمن این که پدیده های مهمی در طبیعت با این نوع سامانه مدل سازی می شوند.

۱۱ جامد پارامغناطیسی کلاسیک

یک ماده جامد پارامغناطیسی از ناحیه هایی به نام حوزه مغناطیسی^{۱۲} تشکیل شده که هرکدام یک دو قطبی دائمی مغناطیسی دارند. برای سادگی اندازه این دو قطبی ها را μ می گیریم. در غیاب یک میدان مغناطیسی جهت این دو قطبی کاملاً تصادفی است، اما یک میدان مغناطیسی سعی می کند که این دو قطبی ها را با خود هم جهت کند. اما افت و خیزهای گرمایی مانع هم جهت شدن کامل دو قطبی ها با میدان مغناطیسی خارجی می شود. با استفاده از مکانیک آماری می توانیم این مقابله میدان به عنوان عامل نظم دهنده ی خارجی و دما به عنوان عامل بی نظمی را به صورت کمی بفهمیم. در نگاه اول، با صرف نظرکردن از برهم کنش بین دو قطبی ها با یکدیگر، تنها برهم کنش آنها را با میدان مغناطیسی خارجی در نظر می گیریم یعنی قرار می دهیم:

$$H = -(\mu_1 + \mu_2 + \dots + \mu_N) \cdot \mathbf{B} \quad (148)$$

هم چنین فرض می کنیم که اتم ها در جای خود ساکن هستند و انرژی جنبشی ندارند. از آنجا که اندازه ی دو قطبی ها ثابت است و جهت آنها با بردار یکه $\mathbf{n}$ مشخص می شود، هامیلتونی را می توان به شکل زیر نوشت:

$$H = -\mu(\mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2 + \dots + \mathbf{n}_N) \cdot \mathbf{B}. \quad (149)$$

هر میکروحالت با بردارهای یکه ی $(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \dots, \mathbf{n}_N)$ مشخص می شود و هر بردار یکه مثل $\mathbf{n}_i$ با دو زاویه θ_i و ϕ_i مشخص می شود. اگر نماد $d\mathbf{n}_i$ را برای المان سطح $d\mathbf{n}_i = \sin \theta_i d\theta_i d\phi_i$ به کار ببریم آنگاه

$$Z_N = \int d\mathbf{n}_1 d\mathbf{n}_2 \dots d\mathbf{n}_N e^{\beta \mu (\mathbf{n}_1 + \dots + \mathbf{n}_N) \cdot \mathbf{B}} = Z_1^N \quad (150)$$

^{۱۲}Magnetic Domain

که در آن

$$Z_1 = \int d\mathbf{n} e^{\beta \mu \mathbf{B} \cdot \mathbf{n}}. \quad (151)$$

اگر جهت محور z را منطبق بر B بگیریم، آنگاه

$$Z_1 = \int e^{\beta \mu B \cos \theta} \sin \theta d\theta d\phi = 2\pi \int_{-1}^1 e^{\beta \mu B x} dx = \frac{4\pi}{\beta \mu B} \sinh(\beta \mu B) \quad (152)$$

و در نتیجه

$$Z_N = \left(\frac{4\pi}{\beta \mu B} \sinh(\beta \mu B) \right)^N. \quad (153)$$

کمیتی که ما به آن علاقمندیم، میزان مغناطش در راستای میدان مغناطیسی است. اگر به هامیلتونی دقت کنیم، می بینیم که

$$H = M_z B \quad (154)$$

که در آن M_z مولفه مغناطش در راستای z است. بنابراین متوسط M_z که آن را با M نشان می دهیم برابر است با:

$$M = \langle M_z \rangle = \frac{\partial}{\partial(\beta B)} \ln Z_N, \quad (155)$$

و پس از محاسبه مشتق

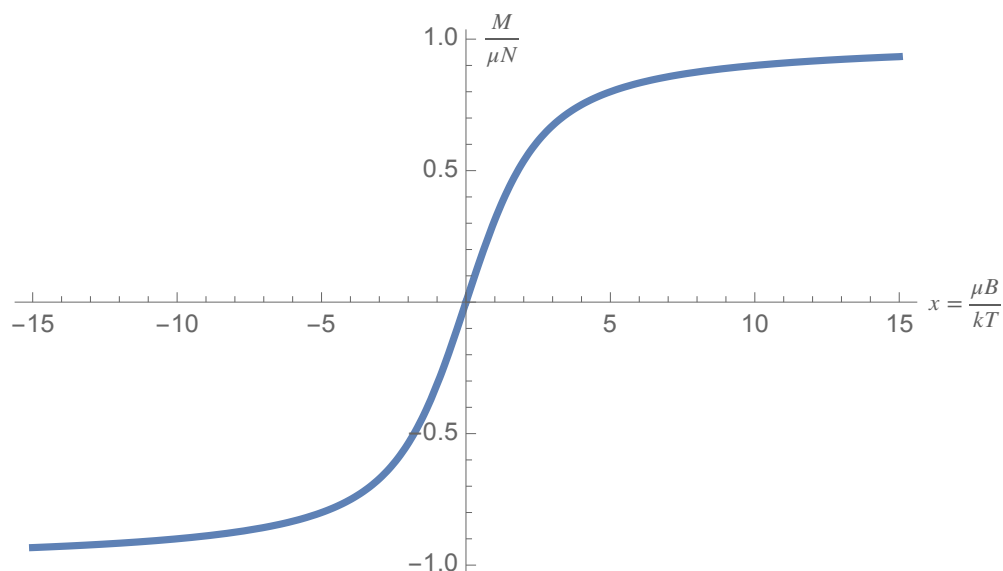
$$M = N\mu \left(\coth x - \frac{1}{x} \right), \quad (156)$$

که در آن $x = \frac{\mu B}{kT}$ پارامتری است که مقابله نظم ایجاد شده توسط میدان مغناطیسی و بی نظمی ایجاد شده توسط افت و خیز گرمایی را نشان می دهد.

شکل (۱۵) $\frac{M}{N\mu}$ را بر حسب $\frac{\mu B}{kT}$ نشان می دهد. همانطور که انتظار می رفت مقابله میدان مغناطیسی و دما در پارامتر $\frac{\mu B}{kT}$ خلاصه شده است. رابطه بالا و هم چنین شکل مربوطه نشان می دهند که در دماهای پایین و یا میدان های مغناطیسی بسیار قوی اندازه M به حد اشباع می رسد. در دماهای بالا و یا میدان های مغناطیسی ضعیف که $\frac{\mu B}{kT}$ کوچک است، با بسط $\cosh x - \frac{1}{x}$ به رابطه زیر می رسم:

$$M \approx \frac{1}{3} \left(\frac{N\mu^2}{k} \right) \frac{B}{T} = C \frac{B}{T} \quad (157)$$

که در آن $C := \frac{1}{3} \frac{N\mu^2}{k}$ ثابت کوری نامیده می شود.



شکل ۱۵: مغناطش متوسط یک گاز پارامغناطیسی برای دوقطبی های کلاسیک که می توان آنها را به صورت یک بردار سه بعدی در نظر گرفت.

۱۲ جامد پارامغناطیسی کوانتومی

در مسئله قبلی فرض کردیم که دوقطبی ها رفتار کلاسیک دارند به همین دلیل دوقطبی ها را با یک بردار نشان دادیم که می تواند هر جهتی را در فضا اختیار کند. این فرض برای دوقطبی های میکروسکوپی یعنی دوقطبی هایی که ناشی از مناطق مغناطیسی در یک ماده مغناطیسی هستند با تقریب خوبی درست است، زیرا هر کدام از این مناطق دارای هزاران هزار اتم هستند و دوقطبی مغناطیسی μ که در هر منطقه تشکیل شده است برآیند دوقطبی های اتمی هزاران هزار اتم است. یک چنین دوقطبی ای رفتار کلاسیک دارد یعنی امتدادها و جهت های کاملاً پیوسته ای اختیار می کند. این مناطق مغناطیسی با ناخالصی های اتمی یا ناخالصی های شبکه ی جامد از یک دیگر جدا می شوند. اما وقتی که می خواهیم رفتار مغناطیسی اتم ها را درون یک منطقه بررسی کنیم یا وقتی که با یک گاز پارامغناطیسی سروکار داریم (که در آن مغناطش کل ناشی از تک تک اتم هاست) می بایست رفتار کوانتومی اتم ها را در نظر بگیریم.

برای یک اتم ، چنانچه از فیزیک مقدماتی می دانیم، گشتاور مغناطیسی متناسب است با گشتاور زاویه ای یعنی

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{S} \quad (۱۵۸)$$

که در آن γ ضریبی است که به خصوصیات الکتریکی و هم چنین به جرم ذره بستگی دارد. هامیلتونی برهم کنش این اتم ها با میدان مغناطیسی خارجی برابر است با:

$$H = - \sum_{i=1}^N \vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\gamma \sum_{i=1}^N \vec{S}_i \cdot \vec{B}. \quad (۱۵۹)$$

هرگاه میدان مغناطیسی خارجی را در جهت z بگیریم، این رابطه تبدیل می شود به

$$H = -\gamma B \sum_{i=1}^N S_i^z, \quad (۱۶۰)$$

که در آن S_i^z مولفه سوم عملگر اسپین است. در پایه ای که S_z قطری است، برای ذره ای که اسپین آن برابر با S است ویژه مقادیرهای عملگر S_z برابرند با $m\hbar$ که در آن m یک عدد صحیح یا نیمه صحیح بین S و $-S$ است:

$$m \in \{-S, -S+1, \dots, S-1, S\}. \quad (۱۶۱)$$

برای چنین سیستمی تابع پارش عبارت است از:

$$\begin{aligned} Z_N &= \text{tr}(e^{-\beta H}) = \text{tr}(e^{-\beta(H_1+H_2+\dots+H_N)}) \\ &= \text{tr}(e^{-\beta H_1})^N =: Z_1^N. \end{aligned} \quad (۱۶۲)$$

در این رابطه

$$Z_1 = \text{tr}(e^{\beta\gamma BS_z}) = \sum_{m=-S}^S e^{\beta\gamma B\hbar m}. \quad (۱۶۳)$$

اما جمع بالا یک تصاعد هندسی است و در نتیجه

$$Z_1 = \frac{e^{-\beta\gamma\hbar BS} - e^{\beta\gamma\hbar B(S+1)}}{1 - e^{\beta\gamma\hbar B}}, \quad (۱۶۴)$$

که می توان آن را به شکل زیر بازنویسی کرد:

$$Z_1 = \frac{\sinh \beta\gamma\hbar B(S + \frac{1}{2})}{\sinh \frac{\beta\gamma\hbar}{2} B}. \quad (۱۶۵)$$

برای آنکه بتوانیم نتیجه خود را با حالت کلاسیک مقایسه کنیم $\gamma \hbar S$ را برابر با μ می گیریم. در نتیجه داریم:

$$Z_N^{quantum} = \left(\frac{\sinh \beta \mu B (1 + \frac{1}{2S})}{\sinh \frac{\beta \mu B}{2S}} \right)^N \quad (۱۶۶)$$

از رابطه ۷ نیز داشتیم:

$$Z_N^{classical} = \left(\frac{4\pi}{\beta \mu B} \sinh(\beta \mu B) \right)^N. \quad (۱۶۷)$$

در حالت کوانتومی مقدار متوسط مغناطش برابر می شود با:

$$M = \frac{\partial}{\partial(\beta B)} \ln Z_N \quad (۱۶۸)$$

و یا

$$M = N\mu \left(\left(1 + \frac{1}{2S}\right) \coth \frac{\mu B (1 + \frac{1}{2S})}{kT} - \frac{1}{2S} \coth \frac{\frac{\mu B}{2S}}{kT} \right) \quad (۱۶۹)$$

و یا

$$\frac{M}{N\mu} = f_s\left(\frac{\mu B}{kT}\right) \quad (۱۷۰)$$

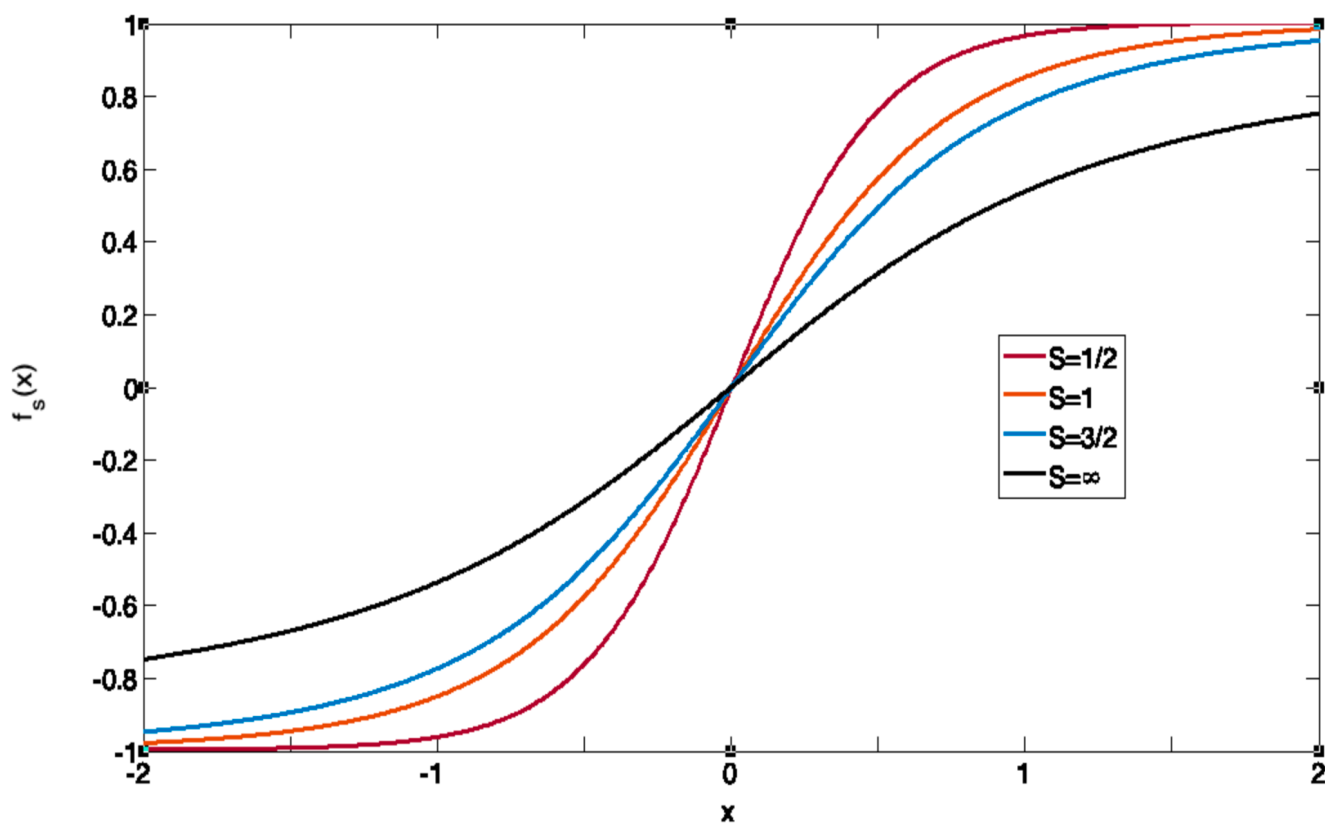
که در آن

$$f_S(x) = \left(1 + \frac{1}{2S}\right) \coth\left(1 + \frac{1}{2S}\right)x - \frac{1}{2S} \coth \frac{x}{2S}. \quad (۱۷۱)$$

برای $S \rightarrow \infty$ تابع $f_S(x)$ تبدیل می شود به

$$f_\infty(x) = \coth x - \frac{1}{x}, \quad (۱۷۲)$$

که همان نتیجه کلاسیک است. شکل (۱۶) تابع $f_S(x)$ را برای s های مختلف نشان می دهد. در این شکل یک نکته بسیار جالب وجود دارد و آن اینکه برای هر مقدار ثابت $x = \frac{\mu B}{kT}$ هر چه که مقدار S را زیاد کنیم $f_S(x)$ و در نتیجه M کمتر می شود. به عبارت بهتر اثرات افت و خیز گرمایی و تاثیر آن در بی نظم کردن جهت دوقطبی ها در S های بزرگ بیشتر از S های کوچک است. دلیل این امر هم واضح است زیرا برای هر S تعداد سطوح انرژی یک اتم برابر با $2S + 1$ است و افت و خیز حرارتی می تواند اتم ها را در $2S + 1$ تراز انرژی یا جهت اسپین پراکنده کند.



شکل ۱۶: مغناطش متوسط یک گاز پارامغناطیسی برای اتم های با اسپین های متفاوت

۱۳ مسئله ها

■ اتم هیدروژن را در نظر بگیرید که با محیط اطراف (مثلا یک میدان تابشی) و در دمای T به تعادل رسیده است. اتم هیدروژن دارای یک تراز انرژی موسوم به $1s$ با درجه واگنی دو و یک طراز انرژی $2p$ با درجه واگنی ۸ است. انرژی تراز $1s$ برابر با -13.6 الکترون ولت و انرژی تراز $2p$ برابر با $-\frac{13.6}{4}$ الکترون ولت است. از دیگر تراز های انرژی صرف نظر کنید و احتمال این را حساب کنید که اتم هیدروژن در تراز $2p$ باشد.

■ مولکول DNA از یک زنجیره دوتایی پلیمر درست شده است. در هر زنجیره N تا مونومر وجود دارد که هر مونومر با مونومر روبرویی اش

از زنجیره مقابل جفت شده است. برای بازکردن هر کدام از این جفت ها مقدار ϵ الکترون ولت انرژی لازم است. هر جفت تنها در صورتی باز می شود که جفت کناری اش باز شده باشد یا این که جفت انتهایی زنجیره DNA باشد. در دمای T احتمال این را پیدا کنید که n تا از مونومرها باز شده باشند:

الف- اگر یک انتهای زنجیره قفل شده باشد و تنها از یک انتها امکان باز شدن زنجیره وجود داشته باشد،
ب- هر دو انتهای زنجیره امکان باز شدن داشته باشند.

■ احتمال این را پیدا کنید که یک نوسانگر در دمای T در حالتی با عدد کوانتومی فرد باشد. مقدار حدی این احتمال را در دمای بسیار بالا و دمای بسیار پایین حساب کنید.

■ یک سیستم از N اتم (یا زیرسیستم بدون برهم کنش) دو حالت تشکیل شده. هر کدام از این اتم ها دو تراز انرژی با انرژی های 0 و ϵ و واگنی های به ترتیب g_0 و g_1 دارد. انرژی این سیستم و ظرفیت گرمایی ویژه آن را حساب کنید. رفتار ظرفیت گرمایی ویژه در دماهای بسیار زیاد چگونه است؟ ظرفیت گرمایی را بر حسب دما رسم کنید. در چه دمایی این ظرفیت گرمایی بیشترین مقدار خود را دارد؟ چگونه می توانید رفتار ظرفیت گرمایی ویژه را بخصوص بستگی آن را به g_1/g_0 توضیح می دهید؟

■ رابطه

$$U := \sum_r E_r \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r} \quad (173)$$

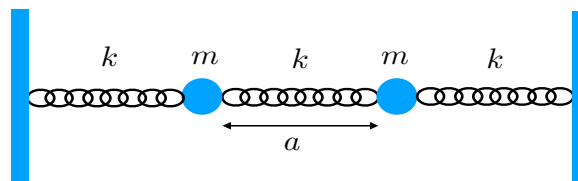
را در نظر بگیرید و سپس dU را حساب کنید. مشخص کنید که کدام جمله در این رابطه نشان دهنده کار و کدام جمله نشان دهنده گرمای داده شده به سیستم است.

■ در آنزامل کانونیک لازم نیست که همواره دمای سیستم را ثابت نگاه داشت. (اگرچه این نوع آنزامل معمول است، می خواهیم در این مسئله نشان دهیم چگونه می توان آنزامل های دیگر را بررسی کرد.) سیستمی را در نظر بگیرید که در فشار ثابت نگاه داشته شده است. بنابراین تعداد ذرات، انرژی و فشار در این سیستم ثابت است. از اصل اساسی مکانیک آماری یعنی اینکه یک سیستم بسته همه میکرواحالت هایش را با احتمال مساوی اشغال می کند استفاده کنید.

- ۱- احتمال این را پیدا کنید که این سیستم دارای حجم V باشد.
- ۲- چگونه معادله حالت این سیستم را پیدا می کنید.
- ۳- چگونه دمای این سیستم را پیدا می کنید.
- ۴- میزان افت و خیز در حجم این سیستم را پیدا کنید.
- ۵- یک گاز ایده آل در نظر بگیرید و با استفاده از این آنزامل معادله حالت آن را پیدا کنید.

■ دو گوی به جرم m در نظر بگیرید که مطابق شکل با سه فنر به ثابت فنر k متصل شده اند. این سیستم در دمای T نگاه داشته شده است و جرم ها نوسان طولی می کنند. با در نظر گرفتن این سیستم به عنوان یک سیستم کلاسیک به سوالات زیر پاسخ دهید.

- ۱- مودهای نوسان طبیعی این سیستم را پیدا کنید.
- ۲- متوسط انرژی این سیستم را پیدا کنید.
- ۳- انرژی متوسط هر مود نوسانی را پیدا کنید.
- ۴- متوسط جایجایی هر کدام از جرم ها را پیدا کنید.



شکل ۱۷: شکل مربوط به مسئله بالا: دو جرم با سه فنر به هم بسته شده اند.

■ N گوی به جرم m در نظر بگیرید که مطابق شکل با فنر هایی به ثابت فنر k متصل شده اند. این سیستم در دمای T نگاه داشته شده است. نوسانگرها را به صورت کوانتومی در نظر بگیرید. همه نوسانات نیز طولی هستند. طول آزاد فنر ها برابر با صفر و طول آنها در این شکل

برابر با a است. دمای دیبای را برای این سیستم حساب کنید.

■ برای یک جامد سه بعدی یعنی مجموعه ای از نوسانگرهای هارمونیک که در سه بعد قرار دارند می توانیم همان آنالیز دیبای را انجام دهیم و نیازی به دانستن فرکانس های طبیعی چنین سیستمی نداریم. این آنالیز را انجام دهید و نشان دهید که برای دماهای خیلی کوچک تر از دمای دیبای ($T \ll \Theta_D$) داریم:

$$(C_P - C_V) \sim T^3. \quad (174)$$

■ سیستمی بس ذره ای با هامیلتونی

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N a_i q_i^2 \quad (175)$$

در دمای ثابت T به تعادل با محیط اش رسیده است. (یک مثال از این نوع سیستم یک مجموعه از نوسانگرهای هارمونیک بدون برهم کنش است.) در آزمایش کانونیک تابع پارش این سیستم را حساب کنید و نشان دهید که

$$\langle E \rangle = Nk_B T, \quad \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = Nk_B^2 T^2. \quad (176)$$

■ یک نوسانگر هارمونیک با هامیلتونی

$$H = \frac{p_i^2}{2m} + a q^2 + b q \quad (177)$$

در دمای ثابت T به تعادل با محیط اش رسیده است. در آزمایش کانونیک تابع پارش این سیستم را حساب کنید. کمیت های زیر را حساب کنید:

$$\langle E \rangle, \quad \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle. \quad (178)$$

■ سیستمی بس ذره ای با مختصات تعمیم یافته ی (q_i, p_i) $i = 1 \dots N$ و با هامیلتونی زیر در نظر بگیرید:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i,j} K_{i,j} q_i q_j + \sum_{i=1}^N a_i q_i \quad (179)$$

این سیستم در دمای ثابت T با محیط اش به تعادل رسیده است. نشان دهید که همواره رابطه زیر برای این سیستم برقرار است:

$$\langle E \rangle = NkT. \quad (180)$$

■ سیستمی بس ذره ای با هامیلتونی زیر در نظر بگیرید:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{P}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (181)$$

تابع پتانسیل در این هامیلتونی در رابطه زیر صدق می کند:

$$U(\lambda \mathbf{r}_1, \lambda \mathbf{r}_2, \dots, \lambda \mathbf{r}_N) = \lambda^\gamma U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (182)$$

نشان دهید که معادله حالت این سیستم به شکل کلی زیر است:

$$PT^{-1+3/\gamma} = f\left(\frac{V}{N}T^{-3/\gamma}\right) \quad (183)$$

■ یک گاز رقیق از مولکولهایی که دارای دوقطبی دائمی الکتریکی μ هستند در نظر بگیرید، شکل (۱۸). انرژی یک مولکول در میدان

الکتریکی $\mathbf{E} = E\hat{z}$ برابر است با:

$$H = T_{transl} + T_{rot} - \mu E \cos \theta, \quad (184)$$

که در آن جمله اول و دوم به ترتیب انرژی جنبشی انتقالی و دورانی و جمله سوم انرژی این دوقطبی در میدان الکتریکی است. مولکول را به صورت یک میله با ممان اینرسی I در نظر بگیرید. در این صورت انرژی دورانی آن به صورت زیر خواهد بود:

$$T_{rot} = \frac{1}{2}I(\dot{\theta}^2 + \dot{\phi}^2 \sin^2 \theta) \quad (185)$$

انرژی انتقالی این مولکول نیز به صورت معمول نوشته می شود، یعنی

$$T_{transl} = \frac{1}{2m}\mathbf{P}^2. \quad (186)$$

از آنجا که گاز رقیق است می توانیم از برهم کنش بین مولکول ها صرف نظر کنیم. در این صورت خواهیم داشت:

$$Z = \frac{Z_1^N}{N!} \quad (187)$$

که در آن $Z_1 = Z_{transl}Z_{rot}$.

الف: نشان دهید که

$$Z_{rot} = \frac{2I \sinh \beta E \mu}{\hbar^2 \beta^2 E \mu}. \quad (188)$$

ب: نشان دهید که قطبش الکتریکی متوسط برابر است با:

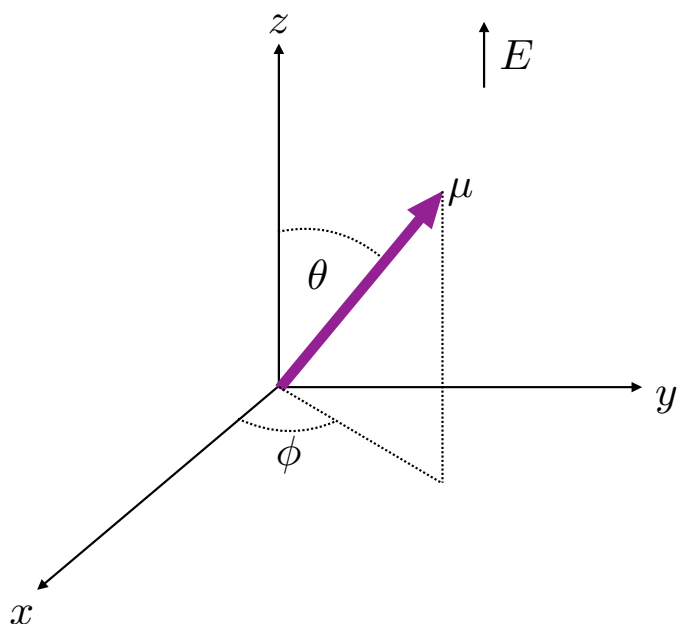
$$P = \frac{N}{V} \langle \mu \cos \theta \rangle = \frac{N}{V} \left(\mu \coth \beta \mu E - \frac{k_B T}{E} \right). \quad (189)$$

پ: نشان دهید که در حد $\mu E \ll kT$ ثابت دی الکتریکی ϵ که توسط رابطه زیر تعریف می شود،

$$\epsilon E = \epsilon_0 E + P \quad (190)$$

برابر است با:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{N \beta \mu^2}{3V}. \quad (191)$$



شکل ۱۸: یک دو قطبی الکتریکی که در میدان الکتریکی قرار گرفته است.

■ هامیلتونی یک مولکول دو اتمی را می توان به صورت زیر نوشت:

$$H = T_{transl} + T_{rot} + T_{vib} = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + \frac{\mathbf{L}^2}{2I} + \frac{p^2}{2}(2\mu) + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2, \quad (192)$$

که در آن این جملات به ترتیب نشان دهنده انرژی انتقالی، دورانی و نوسانی مولکول هستند. جمله اول انرژی انتقالی مرکز جرم، جمله دوم انرژی دورانی مولکول (که به صورت یک میله مدل شده است) حول یک محور عمود بر میله است و جمله سوم نیز نشان دهنده نوسان مولکول ها در امتداد میله است. L و I به ترتیب تکانه زاویه ای کل مولکول و ممان اینرسی آن هستند. پارامتر μ نیز نشان دهنده جرم کاهش یافته دو اتمی هستند که مولکول را تشکیل می دهند. از آنجا که عملگرهای مربوط به این سه نوع درجه آزادی با هم جابجا می شوند، می توان ویژه بردارها و ویژه مقادیر این هامیلتونی را به راحتی نوشت که عبارت اند از:

$$H|\mathbf{k}\rangle \otimes |j, m\rangle \otimes |n\rangle = E_{\mathbf{k}, j, n} |\mathbf{k}\rangle \otimes |j, m\rangle \otimes |n\rangle, \quad (193)$$

که در آن

$$E_{\mathbf{k}, j, n} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} + \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2I} + \hbar\omega(n + \frac{1}{2}) \quad (194)$$

و اعداد کوانتومی دارای محدوده های زیر هستند:

$$\begin{aligned} \mathbf{k} &= \frac{\pi}{L}(n_1, n_2, n_3) & 0 < n_1, n_2, n_3 < \infty \\ -j &\leq m \leq j \\ 0 &\leq n < \infty. \end{aligned} \quad (195)$$

چگالی گازی که از این مولکول ها تشکیل یافته نیز به اندازه کافی کم است به طوری که مولکول ها با یکدیگر برهم کنش نمی کنند و می توان گاز را ایده آل در نظر گرفت. ابعاد ظرف محتوی گاز نیز برابر است با L .

الف- تابع پارش این گاز را حساب کنید.

ب- ظرفیت گرمایی ویژه گاز را حساب کنید.

پ- معادله حالت گاز را حساب کنید.

ت- دماهای زیر را تعریف می کنیم:

$$\theta_{rot} = \frac{\hbar^2}{2Ik_B}, \quad \theta_{vib} = \frac{\hbar\omega}{k_B} \quad (196)$$

حال در سه محدوده زیر در باره ظرفیت گرمایی ویژه گاز بحث کنید:

$$i) \quad T \ll \theta_{rot} \ll \theta_{vib}$$

$$\begin{aligned}
 ii) \quad & \theta_{rot} \ll T \ll \theta_{vib} \\
 i) \quad & \theta_{rot} \ll \theta_{vib} \ll T.
 \end{aligned}
 \tag{۱۹۷}$$

ممکن است در جایی به رابطه زیر موسوم به رابطه جمع اوایلر احتیاج پیدا کنید:

$$\sum_{n=0}^{\infty} = \int_0^{\infty} dx f(x) + \frac{1}{2}f(0) - \frac{1}{12}f'(0) + \frac{1}{720}f'''(0) + \dots
 \tag{۱۹۸}$$

■ قدردانی:

از آيسان همتي و سپهر سلماي يگانه، عليرضا حسني، مهرداد جوان، دانشجويان دانشكده فيزيك دانشگاه صنعتي شريف كه در نيمسال اول ۱۴۰۲ با دقت اين درسنامه را خواندند و اشكالات متعدد آن را يادآوري كردند سپاسگزاري مي كنم. هم چنين به صورت ويژه از آرمين يداللهي دانشجوي اين درس در سال ۱۴۰۳ كه با شكيبياي فوق العاده تمامي اشكالات ويرايشي و محاسباتي متن اين درسنامه را به من يادآوري كردند تشكر مي كنم. از امير احمدي دانشجوي اين درس در پاييز سال ۱۴۰۴ كه چند اشتباه تايپي باقيمانده را نيز به من يادآوري كردند تشكر مي كنم.