

بسط خوشه ای در مکانیک آماری

وحیدکریمی پور - دانشکده فیزیک - دانشگاه صنعتی شریف

۱۲ آذر ۱۴۰۴

۱ مقدمه

گازی که اتم ها یا مولکول هایش آزاد باشند، به معنای واقعی ایده آل است. در یک گاز واقعی اتمها و مولکولهای تشکیل دهنده گاز با هم برهم کنش می کنند و بر یکدیگر اثر می گذارند. بسته به میزان چگالی هر از گاهی اتم ها یا مولکولها از کنار هم رد شده و مسیر یکدیگر را منحرف می کنند یا حتی به هم برخورد می کنند. این موضوع بخصوص وقت که چگالی گاز زیاد می شود اهمیت پیدا می کند و در آستانه ای که چگالی آنقدر زیاد شده که گاز به آستانه مایع شدن می رسد نهایت اهمیت را پیدا می کند. برای مطالعه چنین سیستمی می بایست سه مقیاس طولی متفاوت را با هم مقایسه کنیم. این سه مقیاس طولی عبارتند از:

- فاصله متوسط بین ذرات این طول که آن را با l نشان می دهیم توسط چگالی گاز تعیین می شود و برابر است با: $l = \left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}} = n^{-\frac{1}{3}}$ که در آن n چگالی گاز است. در شرایط متعارف، چگالی یک گاز مثل هوا برابر است با $10^{27} m^{-3}$ که در نتیجه آن فاصله متوسط بین ذرات هوا برابر می شود با $10^{-9} m$ یا ۳ نانو متر.

- طول موج گرمایی این مقیاس طولی که آن را با λ_{th} نشان می دهیم توسط دما مشخص می شود و در واقع چیزی نیست جز طول موج دو بروی: $\lambda_{th} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$. جدول زیر طول موج دو برویی بعضی از گاز ها را در دمای ۲۹۸ درجه کلوین نشان می دهد. معلوم می شود که در شرایط معمول برای گاز هیدروژن یا اکسیژن آثار کوانتومی به هیچ وجه اهمیت ندارند. هم چنین معلوم می شود که گاز الکترونی در آستانه ظهور آثار کوانتومی است و در گاز فوتونی آثار کوانتومی قطعاً اهمیت دارند.

- برد برهمکنش بین ذرات این طول که آن را r_0 نشان می دهیم، شعاعی را نشان می دهد که اتم ها یا مولکولهای گاز اگر از آن فاصله به هم نزدیک تر شوند بر یکدیگر نیرو وارد می کنند. این طول خیلی بستگی به ساختار اتمها و مولکولها دارد و از ۰.۲ نانو متر تا ۱۰ نانومتر متغیر است.

آثار برهم کنش وقتی مهم می شود که r_0 قابل مقایسه با l شود و از مقدارهای بالا معلوم است که آثار برهم کنش خیلی زودتر از آثار کوانتومی ظاهر می شوند. بنابراین وقتی که برهم کنش یک گاز را در نظر می گیریم، معمولاً لازم نیست که به آثار کوانتومی توجه کنیم و می توانیم با خیال راحت از روش

$\lambda_{th}(m)$	Particle
$\sim 1.6 \times 10^{-5}$	photon
$\sim 5 \times 10^{-9}$	electron
$\sim 7.1 \times 10^{-11}$	H_2
$\sim 1.7 \times 10^{-11}$	O_2

جدول ۱: طول موج دوبرویی بعضی از گازها در دمای ۲۹۸ درجه کلوین

های کلاسیک استفاده کنیم. این همان موضوعی است که این درس به آن اختصاص یافته است، یعنی محاسبه احتمالی تابع پارش یک گاز کلاسیک که بین ذرات اش یک برهم کنش کوتاه برد برقرار است. هامیلتونی چنین گازی مطابق زیر است:

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{2m} + \sum_{i < j} U_{ij}, \quad (1)$$

که در آن $U_{ij} \equiv U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ پتانسیل بین دو ذره است و معمولاً به فاصله بین دو ذره بستگی دارد. چنانچه تابع پارش چنین گازی را حل کنیم می توانیم خواص ترمودینامیکی آن را به طور کامل بفهمیم. علی الاصول باید بتوانیم از همین تابع پارش بدست بیاوریم که این گاز در چه فازهایی می تواند قرار بگیرد، نقطه ذوب آن چقدر است، تراکم پذیری اش در فاز مایع چقدر است، در چه دمایی به جامد تبدیل می شود و صدها خاصیت دیگر. به هر حال کلید پاسخ دادن به همه این سوال ها محاسبه تابع پارش این گاز است. البته در این درس خود را محدود به گازهای رقیق می کنیم و به گذار فازهایی که این گاز ممکن است دچار آنها شود نمی پردازیم. مطالعه این فرایندها موضوع فصل های دیگری در این درس و درس های دیگر است. می دانیم که تابع پارش این گاز برابر است با:

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta H} d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N d\mathbf{P}_1 \cdots d\mathbf{P}_N \quad (2)$$

■ تذکر: در تمام این درس منظور از نماد $\int d\mathbf{r}$ انتگرال سه گانه روی حجم است. اندازه یک بردار مثل $\mathbf{r}$ با r نشان داده می شود و $\int dr$ نشان دهنده انتگرال روی اندازه این بردار است.

در نخستین قدم می توانیم روی تمام تکانه ها انتگرال بگیریم و از این استفاده کنیم که

$$\int d\mathbf{P} e^{-\beta \frac{\mathbf{P}^2}{2m}} = \frac{1}{\lambda^3}$$

که در نتیجه تابع پارش فوق به صورت زیر در می آید:

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} Q_N(V, T) \quad (3)$$

که در آن

$$\lambda \equiv \sqrt{\frac{h^2}{2\pi mkT}}$$

طول موج گرمایی است و بقیه تابع پارش که در بردارنده جملات برهم کنشی است به صورت زیر است:

$$Q_N(V, T) = \int e^{-\beta \sum_{i < j} U_{ij}} d^3 \mathbf{r}_1 \dots d^3 \mathbf{r}_N. \quad (۴)$$

این تابع را تابع پارش مختصاتی^۱ می خوانیم. هرگاه که گاز آزاد باشد، تابع پارش مختصاتی برابر است با V^N و در نتیجه تابع پارش گاز که آن را با $Z_N^{(0)}(V, T)$ نشان می دهیم برابر خواهد بود با:

$$Z_N^{(0)}(V, T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N. \quad (۵)$$

این رابطه تفسیر جالبی دارد. تاکید می کنیم که آنچه که در پی می آید یک تفسیر شهودی است و نه یک محاسبه یا اثبات. مثل این است که می خواهیم تعداد کل میکرواحالت های یک گاز را بدست آوریم. از آنجا که λ طول موج گرمایی یک اتم است می توان گفت که اگر دو اتم در فاصله ای بزرگتر از این مقدار قرار بگیرند با هم هیچ نوع برهم کنشی حتی برهم کنش ناشی از اصل طرد پاولی نیز ندارند. به این ترتیب اگر کل حجم ظرف یعنی V را بر λ^3 تقسیم کنیم، تعداد خانه هایی به حجم λ^3 بدست می آید که در ظرف قرار دارند. این عدد را با M نشان می دهیم و می دانیم که $M := \frac{V}{\lambda^3}$. هرگاه هیچ دو اتمی در یک خانه قرار نگیرند یعنی شرط زیر برقرار شود،

$$N \ll M \equiv \frac{V}{\lambda^3} \quad (۶)$$

می توان گفت گاز کلاسیک و بدون برهم کنش است. حال سوال می کنیم که تحت این شرایط تعداد کل میکرواحالت ها چقدر است؟ این تعداد برابر است با تعداد راه هایی که می توان N تا اتم را در M خانه قرار داد به نحوی که هیچ دو اتمی در یک خانه قرار نگیرند. برای قرار دادن اتم اول در این خانه ها M انتخاب داریم. برای قرار دادن اتم بعدی $M - 1$ انتخاب، برای بعدی $M - 2$ انتخاب و الی آخر. تعداد کل میکرواحالت ها برابر است با:

$$\Omega = \frac{1}{N!} M(M-1)(M-2) \dots (M-N+1) \approx \frac{1}{N!} M^N = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N. \quad (۷)$$

درتساوی دوم از رابطه $N \gg \gg \gg M$ استفاده کرده ایم. به این ترتیب توانسته ایم یک تفسیر خیلی شهودی از رابطه (۵) بدست دهیم.

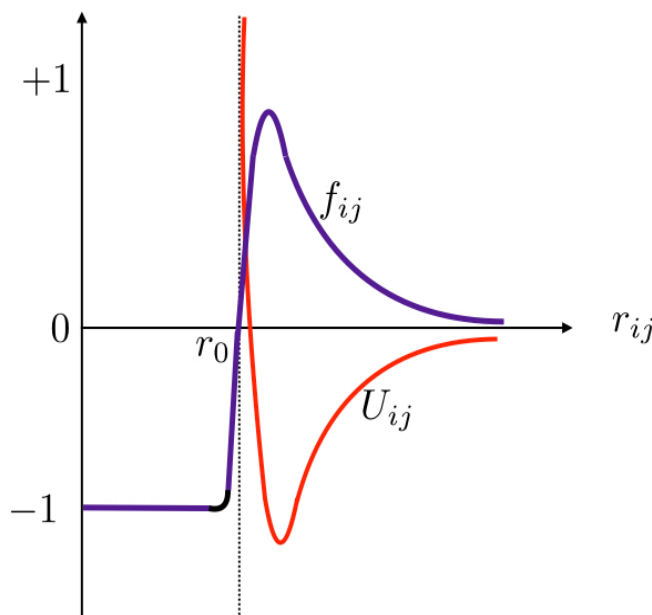
حال پس از این تفسیر شهودی به محاسبه اولیه باز می گردیم و در رتبه صفرم تابع انرژی آزاد را حساب می کنیم: این تابع برابر است با:

$$F^{(0)} = -kT \ln Z^{(0)} = -kTN \ln \frac{V}{\lambda^3} + kT \ln N!. \quad (۸)$$

^۱ Configuration Partition Function

هدف ما این است که تصحیحات این تابع پارش و در نتیجه تصحیحات تابع انرژی آزاد را در اثر برهم کنش اتم ها و مولکول ها بدست آوریم.

نخست از خود سوال می کنیم که نیروی بین دو اتم یا مولکول چگونه است. اگرچه جزییات این نیرو به ساختار دقیق مولکولها و اتم ها بستگی دارد ولی کیفیات کلی آن شناخته شده است. در فاصله های دور دو اتم نیرویی بین خود حس نمی کنند. با نزدیک شدن آنها به یکدیگر یک نوع نیروی جاذبه و اندروالسی ناشی از قطبیده شدن آنها پدیدار می شود و در نهایت وقتی که دو اتم یا مولکول خیلی به هم نزدیک می شوند یک دافعه خیلی قوی مانع در هم فرو رفتن اتم ها یا مولکولها در یک دیگر می شود. چنین پتانسیلی در شکل (۱) نشان داده شده است. مسلم است که با چنین تابع پتانسیل پیچیده ای، تابع پارش $Q_N(V, T)$ را نمی توان به صورت دقیق حل کرد و تنها می بایست به صورت اختلالی و رتبه به رتبه آن را حساب کرد. معلوم است که پارامتر بسط U_{ij} نیست چون که در فاصله های کوچک خیلی بزرگ می شود. هم چنین $e^{U_{ij}}$ نیز یک پارامتر مناسب نیست زیرا در فواصل دور به سمت یک مقدار ثابت یعنی 1 میل می کند. این ملاحظات به ما یاد می دهد که پارامتر کوچک بسط را چگونه انتخاب کنیم. پارامتر بسط $f_{ij} := e^{-\beta U_{ij}} - 1$ است که در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل ۱: توابع $U_{ij}(r)$ و $f_{ij}(r)$ برحسب فاصله.

بنابراین برای محاسبه تابع پارش مختصاتی می نویسیم:

$$e^{-\beta U_{ij}} = 1 + f_{ij} \quad (9)$$

$$Q_N(V, T) = \int \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N. \quad (10)$$

باید بتوانیم طرف راست را بر حسب حاصل ضرب f_{ij} ها بسط دهیم و انتگرال ها را یک به یک حساب کنیم. هرچه تعداد بیشتری از f_{ij} ها را نگاه داریم محاسبه مان دقیق تر خواهد بود.

۲ یک تلاش اولیه برای محاسبه اختلالی تابع پارش

به عنوان اولین تلاش سعی می کنیم تابع پارش را تا رتبه اول یعنی رتبه یک از تابع f که می دانیم کوچک است، محاسبه کنیم. این محاسبه راه را برای یک روش منظم هموار خواهد کرد. اگر فقط توان های با مرتبه یک از تابع f را نگاه داریم، می توانیم بنویسیم:

$$Q_N^{(1)}(V, T) = \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \left[1 + \sum_{i < j} f_{ij} \right] \quad (11)$$

انتگرال اول منجر به جمله V^N می شود و بقیه جملات نیز همه مثل هم هستند. تعداد این جملات $\frac{N(N-1)}{2}$ تاست. بنابراین خواهیم داشت:

$$Q_N^{(1)}(V, T) = V^N + \frac{N(N-1)}{2} \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N f_{12} + \cdots = V^N + \frac{N(N-1)}{2} V^{N-2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 f(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \quad (12)$$

عبارت V^{N-2} ناشی از انتگرال های روی $r_3, r_4 \cdots r_N$ است. برای محاسبه انتگرال آخر از تغییر متغیر

$$\mathbf{r} := \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \quad \mathbf{R} := \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2} \quad (13)$$

استفاده می کنیم و می نویسیم:

$$\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = \int d\mathbf{R} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) = V \int d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \quad (14)$$

■ تمرین: نشان دهید که اندازه دترمینان ناشی از تغییر متغیر $(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \longrightarrow (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ برابر با یک است. بنابراین همواره می توانیم بنویسیم:

$$\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \int d\mathbf{r} d\mathbf{R}. \quad (15)$$

انتگرال آخر را برای وضوح بازنویسی می نویسیم، با این فرض که $f(\mathbf{r})$ تنها تابعی از اندازه r است. این فرض ناشی از تقارن کروی پتانسیل $U(\mathbf{r})$ است.

$$\int d\mathbf{r} f(r) = 4\pi \int_0^\infty r^2 dr f(r) \quad (16)$$

این عبارت دارای بعد حجم است. اما مرتبه آن به اندازه حجم ظرف یعنی V نیست بلکه مرتبه اش به اندازه برد نیروی بین دو ذره یا طول موج گرمایی ذره است که ناشی از انرژی جنبشی ذرات است. بنابراین برای اینکه یک کمیت بدون بعد و از نظر فیزیکی با معنا از آن بسازیم کمیت زیر را تعریف می کنیم:

$$b_2 := \frac{1}{2\lambda^3} \int d\mathbf{r} f(\mathbf{r}). \quad (17)$$

در ادامه درس معلوم خواهد شد که چرا این کمیت را با b_2 نشان داده ایم. در آینده نیز حتما کمیت هایی مثل $b_1, b_2, b_3, \dots$ تعریف خواهند شد.

فاکتور ۲ در مخرج (۱۷) هیچ معنای مشخصی ندارد و فقط برای راحتی بعدی تعریف شده است. بنابراین خواهیم داشت:

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \left(V^N + \frac{N(N-1)}{2} V^{N-1} 2\lambda^3 b \right) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} V^N \left(1 + N(N-1) \frac{\lambda^3}{V} b_2 \right) \quad (18)$$

از آنجا که N فوق العاده بزرگ است می توانیم بنویسیم:

$$Z_N(V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} V^N \left(1 + N \frac{\lambda^3}{v} b_2 \right), \quad (19)$$

که در آن $v := \frac{V}{N} = \frac{1}{n}$ حجم در اختیار یک ذره است و n چگالی تعداد ذرات است. به این ترتیب به نظر می رسد که در رتبه اول تقریب (یعنی بر حسب قوای f) توانسته ایم تصحیحی بر تابع پارش و در نتیجه بر انرژی آزاد هلمهولتز بدست آوریم. در این مرحله یک حدس می زنیم. به نظر می رسد که عبارت $\left(1 + N \frac{\lambda^3}{v} b_2 \right)$ دو جمله اول بسط عبارت $e^{N \frac{\lambda^3}{v} b_2}$ باشند و اگر چنین باشد، می توانیم بنویسیم:

$$F_N(V, T) \equiv -kT \ln Z_N(V, T) = -kTN \left[\ln V - \ln \lambda^3 + \frac{\lambda^3}{v} b_2 \right]. \quad (20)$$

در نتیجه خواهیم داشت:

$$P = \frac{kTN}{V} \left(1 - \frac{\lambda^3}{v} b_2 \right). \quad (21)$$

این اولین تقریب به معادله حالت گاز ایده آل است. برای هر گاز البته می بایست ضریب b_2 را حساب کرد تا مقدار دقیق این تصحیح بدست آید. ولی هر چه که باشد نشان می دهد که فشار این گاز کمتر از گاز ایده آل است، دلیل اش هم جاذبه ای است که بین مولکول ها وجود دارد.

آنچه که تا کنون انجام دادیم یک محاسبه ساده اختلالی در اولین رتبه بود. سوال این است که چگونه می توان این محاسبه ساده را به یک روش سیستماتیک اختلالی تبدیل کرد تا به کمک آن بتوانیم تابع پارش را رتبه به رتبه حساب کنیم. اگر چنین کاری انجام دهیم می توانیم نهایتا معادله حالت را به صورت زیر بنویسیم:

$$P = \frac{kTN}{V} \left(1 + \frac{B_2(T)}{v} + \frac{B_3(T)}{v^2} + \frac{B_4(T)}{v^3} + \dots \right). \quad (22)$$

این بسط، بسط ویربال نامیده می شود و تصحیحات رتبه به رتبه معادله حالت را برای یک گاز نشان می دهد.

۳ یک روش سیستماتیک: بسط خوشه ای

برای درک مفاهیم اصلی عبارت ها را با نمادهای ساده تر نشان می دهیم ، و $Q_N(V, T)$ را به سادگی با Q_N نشان می دهیم. ایده اصلی را نیز با مطالعه دو مثال تصنعی که تعداد ذرات آنها خیلی کم یعنی ۳ یا ۴ تاست معرفی می کنیم.

■ مثال اول: تعداد کل ذرات برابر با $N = 3$ است.

هدف اصلی ما محاسبه عبارت زیر است

$$Q_3 := \langle (1 + f_{12})(1 + f_{13})(1 + f_{23}) \rangle \quad (23)$$

که در آن علامت $\langle \dots \rangle$ برای انتگرال روی تمامی مختصات به کار رفته است: به عنوان مثال

$$\langle A \rangle := \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 A. \quad (24)$$

در این صورت عبارت Q_3 برابر است با:

$$Q_3 = \langle 1 \rangle + \langle f_{12} \rangle + \langle f_{13} \rangle + \langle f_{23} \rangle + \langle f_{12}f_{13} \rangle + \langle f_{12}f_{23} \rangle + \langle f_{13}f_{23} \rangle + \langle f_{12}f_{13}f_{23} \rangle. \quad (25)$$

حال اگر کمی دقت کنیم می بینیم که

$$\langle f_{12} \rangle = \langle f_{13} \rangle = \langle f_{23} \rangle$$

و

$$\langle f_{12}f_{13} \rangle = \langle f_{12}f_{23} \rangle = \langle f_{13}f_{23} \rangle.$$

این تساوی ها ناشی از این است که روی تمام مختصات انتگرال می گیریم. در واقع داریم:

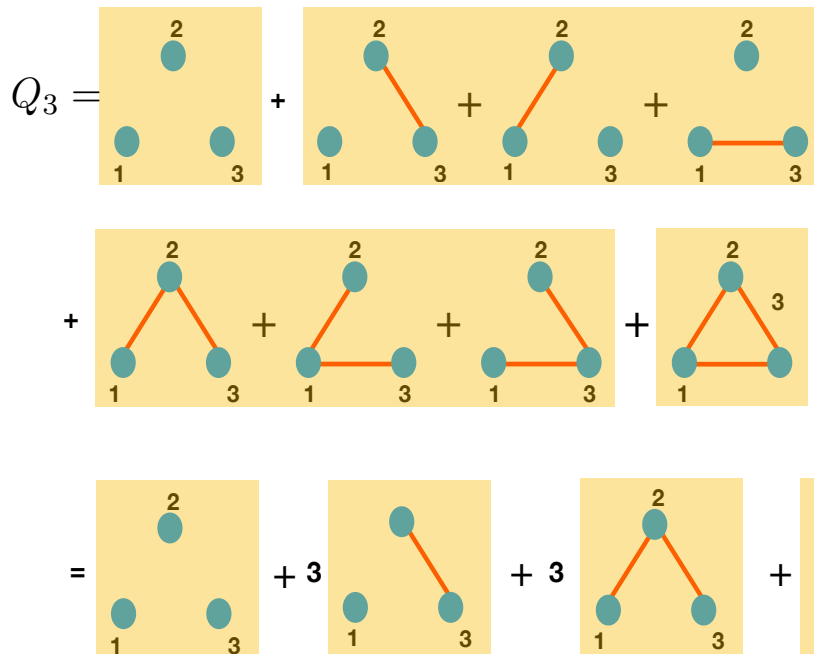
$$\langle f_{12} \rangle = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 f(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 f(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3) = \langle f_{13} \rangle, \quad (26)$$

به همین ترتیب تساوی های دیگر نیز ثابت می شوند. بنابراین می توانیم بنویسیم

$$Q_3 = \langle 1 \rangle + 3\langle f_{12} \rangle + 3\langle f_{12}f_{13} \rangle + \langle f_{12}f_{13}f_{23} \rangle. \quad (27)$$

حال اگر هر مختصه را با یک نقطه و هر عبارت f_{ij} را با یک پاره خط که این دو نقطه را به هم وصل می کند نشان دهیم، می توانیم عبارت بالا را به صورت نشان داده شده در شکل (۳) نشان دهیم. این شکل نشان می دهد که تنها باید شکل هایی را که توپولوژی نا یکسانی را دارند در نظر بگیریم. تنها مسئله سخت این است که ضرایب ترکیبیاتی متناظر با این شکل ها را پیدا کنیم. این ضرایب ترکیبیاتی در واقع راه های مختلفی هستند که می توان هر شکل را بدست آورد. در مورد مثال سه ذره این سه ضریب براحتی بدست آمدند ولی برای شکل های پیچیده تر بدست آوردن این اعداد سخت تر است. البته اگر

نیاز پیدا کنیم می توانیم از نرم افزارهای رایانه ای نیز برای محاسبه این ضرایب ترکیباتی نیز استفاده کنیم.



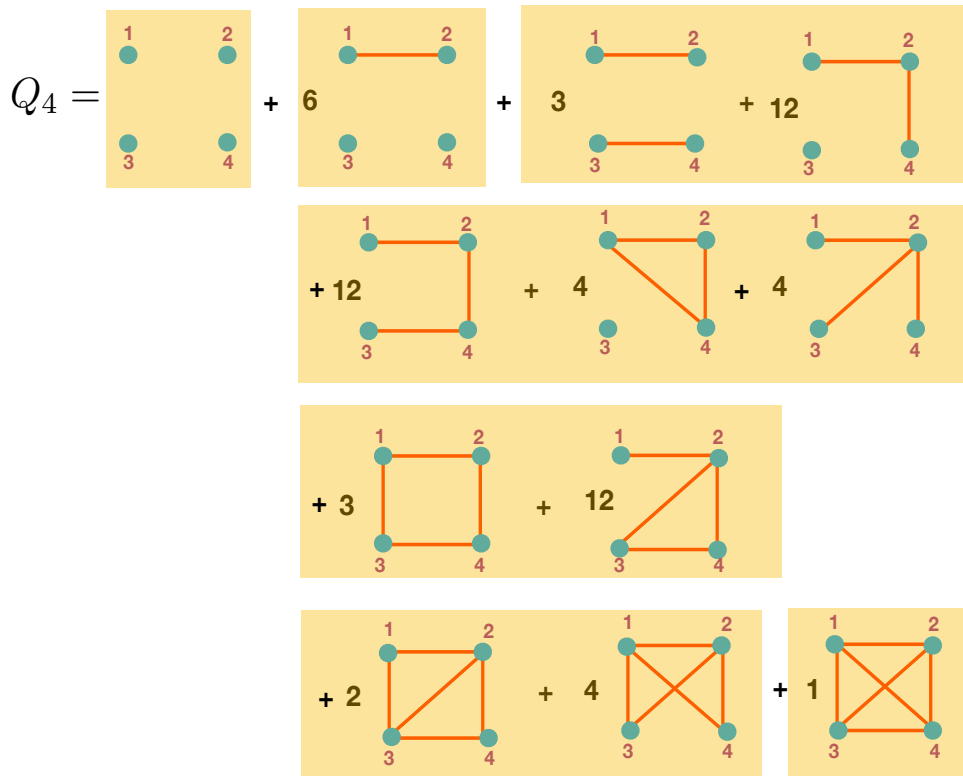
شکل ۲: برای سادگی فرض کرده ایم که تنها سه ذره داریم. این شکل و محاسبات مربوط به آن در متن درس نشان می دهد که چگونه فقط می توانیم شکل هایی را در نظر بگیریم که توپولوژی متفاوتی دارند.

■ مثال دوم: تعداد کل ذرات برابر با $N = 4$ است.

حال فرض کنید که $N = 4$ است. البته می دانیم که تعداد واقعی ذرات بسیار بیشتر از این هاست. اما این مثال ها به ما کمک می کند که مفهوم اصلی روش بسط خوشه ای و ظرایف آن را بهتر بفهمیم. بازهم با همان ساده سازی هایی که در مثال قبلی ذکر کردیم، عبارتی که باید حساب کنیم عبارت زیر است:

$$Q_4 := \langle (1 + f_{12})(1 + f_{13})(1 + f_{14})(1 + f_{23})(1 + f_{24})(1 + f_{34}) \rangle \quad (28)$$

این عبارت شامل $2^6 = 64$ جمله است که طبیعتاً محاسبه همه آنها زمان بر است. اما نکته این است که بسیاری از این جملات یکسان هستند. می توانیم این جملات را به دسته هایی تقسیم کنیم که هر کدام شامل یک تعداد معین از f_{ij} هاست. به هر عبارتی می توانیم مطابق با همان قاعده مثال قبلی یک شکل نسبت دهیم. شکل هایی که توپولوژی یکسانی دارند همگی با هم مساوی هستند. بنابراین کافی است که شکل های با توپولوژی های متفاوت را تشخیص دهیم و بشماریم که هر شکل با توپولوژی معین به چند طریق بدست می آید. ضریب ترکیباتی بعضی از این شکل ها را به آسانی می توان بدست آورد. برای بعضی شکل های دیگر وقت و زحمت بیشتری لازم است. شکل (۳) نحوه محاسبه Q_4 را نشان می دهد.



شکل ۳: برای سادگی فرض کرده ایم که تنها چهار ذره داریم. این شکل و محاسبات مربوط به آن در متن درس نشان می دهد که چگونه فقط می توانیم شکل هایی را در نظر بگیریم که توپولوژی متفاوتی دارند. در هر کدام از کادرهای مستطیلی تعداد f_{ij} ها یک مقدار معین است. مجموع تعداد اتصالات f_{ij} برابر است با: $\sum_{k=0}^6 \binom{6}{k} = 64$.

■ تمرین: برای خود تحقیق کنید که ضرایب ترکیبیاتی را که در کنار هر کدام از دیاگرام های شکل (۳) نوشته شده است درست است.

وقتی به این مثال های ساده مثلاً به همین مثال چهارذره ای نگاه می کنیم متوجه یک نظم در آن می شویم. شاید بتوانیم با دقت در ساختار این دیاگرام ها به آنها سروسامانی بدهیم و آن ها را بهتر بفهمیم و دسته بندی کنیم. به این دلیل است که به تعریف های زیر می پردازیم.

■ تعریف: یک خوشه 2 به اندازه 1 یک دایره منفرد است. یک خوشه به اندازه 2 عبارت از دو دایره است که با یک اتصال به هم وصل شده اند. یک خوشه به اندازه 3 عبارت از سه دایره است که به انواع راه های ممکن به هم وصل شده اند و الی آخر. یک خوشه بنابر تعریف می بایست یک پارچه باشد. در شکل (۴) خوشه های به اندازه سه نشان داده شده اند.

خوشه به اندازه l را با C_l نشان می دهیم. یک خوشه به اندازه l ممکن است اجزای مختلف داشته باشد چرا که در تعریف یک خوشه به اندازه l تمامی راه هایی که آن l تا اتم می توانند به هم متصل شوند در نظر گرفته شده است. شکل (۴) اجزای یک خوشه سه تایی را نشان می دهد. شکل (۶) نیز اجزای یک خوشه چهارتایی را نشان می دهد.

^۲ Cluster

$$C_3 = \begin{array}{c} \text{Diagram 1} + \text{Diagram 2} + \text{Diagram 3} + \text{Diagram 4} \\ \\ = 3 \times \text{Diagram 1} + \text{Diagram 2} = \text{Diagram 5} \end{array}$$

The diagrams show the construction of the complete graph \$C_3\$ (a triangle) from its constituent paths. The first row shows four diagrams: three paths of length 2 (V-shaped) and one complete triangle. The second row shows that there are 3 such V-shaped paths and 1 complete triangle, which together form the complete graph \$C_3\$.

شکل ۴: یک خوشه سه تایی شامل تمام دیاگرام های متصلی است که سه اتم را به هم وصل می کند. در این خوشه تعداد اتصالات می تواند متفاوت باشد. مهم تعداد اتم هاست و این که دیاگرام یک پارچه باشد. سهم این خوشه سه تایی با عبارت b_3 مشخص می شود. یک خوشه سه تایی با یک مثلث پر نشان داده می شود.

$$Q_3 = \begin{array}{c} \text{Diagram 1} + 3 \times \text{Diagram 2} + 3 \times \text{Diagram 3} + \text{Diagram 4} \\ \\ = \text{Diagram 1} + 3 \times \text{Diagram 2} + \text{Diagram 5} = C_1^3 + 3C_1C_2 + C_3 \end{array}$$

The diagrams show the construction of the complete graph \$Q_3\$ (a tetrahedron) from its constituent paths. The first row shows four diagrams: one path of length 2 (V-shaped) and three paths of length 3 (Z-shaped). The second row shows that there are 1 such V-shaped path and 3 such Z-shaped paths, which together form the complete graph \$Q_3\$. The final equation shows that \$Q_3\$ is equal to the sum of the cubes of the complete graphs \$C_1\$, \$C_2\$, and \$C_3\$.

شکل ۵: با استفاده از مفهوم خوشه می توان تمام دیاگرام های مربوط به سه ذره را به سادگی دسته بندی کرد و از آنجا تابع پارش را حساب کرد.

$$C_4 =$$

شکل ۶: یک خوشه چهارتایی عبارت از تمام راه هایی که چهار اتم می توانند به صورت همبند (به هم پیوسته) به هم متصل شوند. در شکل (۳) بعضی از دیاگرام ها مربوط به خوشه های کوچکترند. با حذف آنها شکل های مربوط به خوشه چهارتایی به ترتیب فوق بدست می آید. سهم این خوشه چهارتایی تایی با عبارت b_4 مشخص می شود.

$$Q_4 =$$

$$= C_1^4 + 6C_1^2C_2 + 3C_2^2 + 4C_1C_3 + C_4$$

شکل ۷: با استفاده از مفهوم خوشه می توان تمام دیاگرام های مربوط به چهار ذره را به سادگی دسته بندی کرد و از آنجا تابع پارش را حساب کرد.

■ تعریف: انتگرال خوشه

۳ هرگاه در یک خوشه به ازای هر اتصال ij کمیت f_{ij} را نسبت دهیم، و روی همه مختصات انتگرال بگیریم عبارتی بدست می آید که آن را انتگرال خوشه می نامیم. اگر خوشه شامل l اتم باشد، انتگرال خوشه مربوط به آن را با C_l نشان می دهیم. به عنوان مثال با توجه به شکل (۴) داریم:

$$C_3 = 3\langle f_{12}f_{13} \rangle + \langle f_{12}f_{23}f_{13} \rangle. \quad (۲۹)$$

■ تمرین: عبارت C_4 را بنویسید.

برای سادگی روابط بعدی متناسب با هر انتگرال خوشه نیز کمیت زیر را تعریف می کنیم:

$$b_l := \frac{1}{l!\lambda^{3(l-1)}V} C_l \quad (۳۰)$$

به عنوان مثال داریم

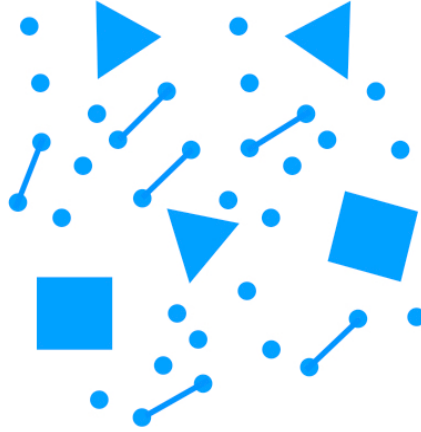
$$\begin{aligned} C_1 &= \int d\mathbf{r}_1 = V \\ C_2 &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 f(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = V \int d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \\ C_3 &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \left[3f(\mathbf{r}_{1,2})f(\mathbf{r}_{1,3}) + f(\mathbf{r}_{1,2})f(\mathbf{r}_{1,3})f(\mathbf{r}_{2,3}) \right]. \end{aligned} \quad (۳۱)$$

و

$$\begin{aligned} b_1 &= \frac{1}{V} C_1 = 1 \\ b_2 &= \frac{1}{2!\lambda^3 V} C_2 \\ b_3 &= \frac{1}{3!(\lambda^3)^2 V} C_3. \end{aligned} \quad (۳۲)$$

■ تعریف: ۴ یک طرح از N اتم، مجموعه ای از خوشه ها با اندازه های مختلف است. این طرح دارای m_1 تا خوشه به اندازه 1، m_2 تا خوشه به اندازه 2 و به طور کلی m_l تا خوشه به اندازه l است.

Cluster Expression^۳
Pattern^۴



$$m_1 = 19, \quad m_2 = 6, \quad m_3 = 3, \quad m_4 = 1.$$

$$N = 46$$

شکل ۸: نمونه ای از یک طرح. اعداد m_l برای این طرح نشان داده شده اند. $m_{l>4} = 0$.

از آنجا که یک طرح در بردارنده همه اتم هاست، همواره قید زیر برقرار است:

$$N = 1m_1 + 2m_2 + 3m_3 + \dots + lm_l + \dots \quad (۳۳)$$

تعداد طرح هایی با این تعداد خوشه های کوچک تر برابر است با:

$$\mathcal{N}(m_1, m_2, m_3, \dots) = \frac{N!}{(1!)^{m_1} (2!)^{m_2} (3!)^{m_3} \dots m_1! m_2! m_3! \dots} \quad (۳۴)$$

در نتیجه با جمع کردن روی تمام این طرح ها تابع پارش $Q_N(V, T)$

$$Q_N(V, T) = \sum_{m_1, m_2, m_3, \dots} \frac{N!}{m_1! m_2! m_3! \dots} \left(\frac{C_1}{1!}\right)^{m_1} \left(\frac{C_2}{2!}\right)^{m_2} \left(\frac{C_3}{3!}\right)^{m_3} \dots \quad (۳۵)$$

از آنجا که نهایتاً می خواهیم تابع پارش کامل یعنی $Z(N, V, T)$ را حساب کنیم که برابر است با $Z(V, V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} Q_N(V, T)$ و با استفاده از

این که $\frac{C_l}{l!} = b_l \frac{V}{\lambda^3} \lambda^{3l}$ و توجه به اینکه $\sum_l l m_l = N$ و پس از کمی ساده کردن به نتیجه زیر می رسیم:

$$Z(N, V, T) = \sum_{m_1, m_2, m_3, \dots} \frac{1}{m_1!} \left(b_1 \frac{V}{\lambda^3}\right)^{m_1} \frac{1}{m_2!} \left(b_2 \frac{V}{\lambda^3}\right)^{m_2} \frac{1}{m_3!} \left(z b_3 \frac{V}{\lambda^3}\right)^{m_3} \dots \quad (۳۶)$$

اگر جمع فوق یک جمع نامقید بود می توانستیم براحتی حاصل آن را بنویسیم. اما این جمع مقید است. برای رها شدن از این قید به تابع پارش گراندکانونیک

پناه می بریم یعنی به تابع پارش

$$Z(z, V, T) := \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(V, T) \quad (۳۷)$$

و در نتیجه با نوشتن $z^N = z^{\sum_{l=1}^{\infty} l m_l}$ و پخش کردن آن در عبارت های مختلف به نتیجه زیر می رسم:

$$\mathcal{Z}(z, V, T) = \sum_{m_1=0, m_2=0, m_3=0, \dots}^{\infty} \frac{1}{m_1!} \left(z b_1 \frac{V}{\lambda^3} \right)^{m_1} \frac{1}{m_2!} \left(z^2 b_2 \frac{V}{\lambda^3} \right)^{m_2} \frac{1}{m_3!} \left(z^3 b_3 \frac{V}{\lambda^3} \right)^{m_3} \dots \quad (38)$$

و بالاخره تابع پارش گراند کانونیک برابر می شود با:

$$\mathcal{Z}(z, V, T) = e^{\frac{V}{\lambda^3} z b_1} e^{\frac{V}{\lambda^3} 2 b_2} e^{\frac{V}{\lambda^3} z^3 b_3} \dots = e^{\frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} l z^l b_l} \quad (39)$$

با توجه به روابط

$$\frac{PV}{kT} = \frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} l z^l b_l, \quad (40)$$

و

$$N = \frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} l z^l b_l. \quad (41)$$

در بخش بعدی نشان خواهیم داد که چگونه می توان با حذف کردن پارامتر z بین این دو رابطه به معادله حالت گاز و سپس به بقیه کمیت های ترمودینامیکی دست یافت.

■ یک خاصیت مهم انتگرال های خوشه. به انتگرال خوشه b_3 توجه می کنیم. خوشه سه تایی در این انتگرال شامل دو نوع دیاگرام است که در شکل (۴) نشان داده شده اند. انتگرال های مربوط به این دو دیاگرام را به ترتیب با $b_3^{(r)}$ و $b_3^{(irr)}$ نشان می دهیم. دلیل این نوع نامگذاری در تعریف زیر روشن می شود:

■ تعریف: یک دیاگرام، کاهش ناپذیر^۵ خوانده می شود اگر بین هر دو نقطه ای از آن حداقل دو مسیر مختلف وجود داشته باشد. در غیر این صورت دیاگرام کاهش پذیر^۶ خوانده می شود. به عبارت دیگر در یک دیاگرام کاهش ناپذیر اگر یک پاره خط دلخواه را قطع کنیم، کل دیاگرام به دو تکه مجزا تبدیل نخواهد شد. اما در یک دیاگرام کاهش پذیر همواره پاره خطی وجود دارد که با قطع کردن آن دیاگرام به دو تکه مجزا تبدیل خواهد شد. شکل (۹) یک دیاگرام کاهش پذیر را نشان می دهد.

انتگرال خوشه مربوط به یکی از دیاگرام های کاهش پذیر در شکل (۴) برابر است با:

$$\langle f_{12} f_{23} \rangle = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 f(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) f(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3) \quad (42)$$

با تغییر متغیر $\mathbf{r}_{12} := \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ ، $\mathbf{r}_{23} := \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3$ و $\mathbf{R} = \frac{1}{3}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_3)$ این انتگرال به صورت زیر در می آید:

$$\langle f_{12} f_{23} \rangle = \int d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{r}_{23} d\mathbf{R} f(\mathbf{r}_{12}) f(\mathbf{r}_{23}) = V \left(\int d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \right)^2 \quad (43)$$

Irreducible^۵

Reducible^۶

و با توجه به فرم انتگرال خوشه $b_2 := \frac{1}{2\lambda^3} \int d\mathbf{r} f(\mathbf{r})$ سرانجام این انتگرال به شکل زیر در می آید:

$$b_3^{(r)} := \frac{2}{3} b_2^2. \quad (44)$$

در نتیجه می توانیم بنویسیم:

$$b_3 = 3b_3^{(r)} + b_3^{irr} = 2b_2^2 + b_3^{irr}. \quad (45)$$

■ تمرین: رابطه (44) را ثابت کنید.

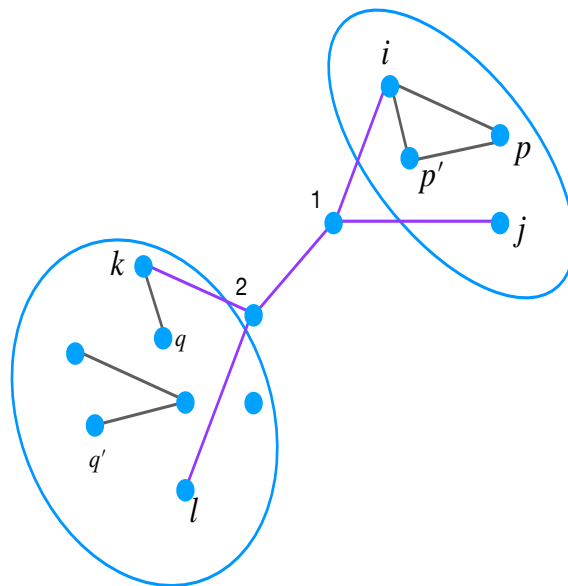
آنچه که در این مثال دیدیم این است که انتگرال مربوط به سه تایی مثل دیاگرام سمت چپ در شکل (4) به انتگرال های خوشه کوچک تر تجزیه شد. این خاصیت در معادله (44) نشان داده شد. چه چیزی در این دیاگرام به خصوص وجود دارد که منجر به چنین تجزیه ای شده است؟ پاسخ آن در قضیه زیر داده می شود.

■ قضیه: برای یک دیاگرام کاهش پذیر همواره انتگرال آن دیاگرام به انتگرال های کوچک تر تجزیه می شود.

برای اثبات این قضیه به شکل (9) توجه می کنیم. انتگرال مربوط چنین شکلی برابر است با:

$$\begin{aligned} I &:= \langle f_{12} \prod_{i \neq 1} f_{1,i} \prod_{j \neq 2} f_{2,j} \rangle \\ &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 f(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \left[\prod_{i \neq 1} d\mathbf{r}_i F(\mathbf{r}_1, \{\mathbf{r}_i\}) \right] \left[\prod_{j \neq 2} d\mathbf{r}_j F(\mathbf{r}_2, \{\mathbf{r}_j\}) \right] \end{aligned} \quad (46)$$

که در آن علامت



شکل ۹: یک خوشه کاهش پذیر که با قطع کردن یک اتصال به دو خوشه مجزا تبدیل می شود.

$\{r_i\}$ به معنای همه متغیرهای $\{r_i, r_j, \dots\}$ است، با معنای مشابهی برای نماد $\{r_k, r_l, \dots\}$. تابع $F(\mathbf{r}_1, \{\mathbf{r}_i\})$ نیز تابعی از $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i$ و همه $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ هایی است که درون خوشه بالایی قرار دارند. همین ملاحظات برای تابع $F(\mathbf{r}_2, \{\mathbf{r}_k\})$ نیز برقرار است. حال با تغییر متغیر:

$$\mathbf{R} := \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) \quad \mathbf{r} := \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \quad \xi_i := \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i, \quad \eta_k := \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_k, \quad (47)$$

انتگرال بالا به شکل زیر در می آید:

$$I = \int d\mathbf{R} d\mathbf{r} f(r) \left[\prod_i d\xi_i F(\{\xi_i\}) \right] \left[\prod_j d\eta_j F(\{\eta_j\}) \right]. \quad (48)$$

به این ترتیب انتگرال این دیاگرام کاهش پذیر به انتگرال های کوچکتر تجزیه می شود. دقت کنید که این امر فقط به دلیل کاهش پذیر بودن دیاگرام امکان پذیر شده است. خاصیت بالا منجر به سادگی خیلی زیادی در محاسبه ضرایب ویریا خواهد شد که در بخش بعدی به آن خواهیم پرداخت.

۴ بسط ویریا

مثل همه مواقعی که با آنزامل گراندکانونیک کار کرده ایم، برای بدست آوردن روابط فیزیکی می بایست z را بین دو رابطه ی (۴۰) و (۴۱) حذف کرد. این کار باعث می شود که تصحیح معادله حالت گاز به شکل یک سری به صورت زیر درآید که بسط ویریا^۷ تابع حالت خوانده می شود.

$$\frac{PV}{kT} = N \sum_{l=1}^{\infty} a_l(T) \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^{l-1} \quad (49)$$

پارامتر بسط در اینجا نسبت $\frac{\lambda^3}{v}$ یا $\lambda^3 n$ است. این پارامتر نشان دهنده تعداد اتم ها یا مولکولهای گاز در یک حجم گرمایی λ^3 است. در دماهای بالا یا چگالی های پایین مقدار این پارامتر کوچک و در دماهای پایین یا چگالی های زیاد مقدار آن زیاد است. بنابراین برای بدست آوردن تصحیح دقیق تری از معادله حالت گاز، بسته به مقدار این پارامتر، می بایست جملات بیشتری را در بسط نگاه داشت. با این تفاسیل می توان بسط ویریا را به صورت های مختلف نوشت، مثل زیر:

$$\frac{Pv}{kT} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l(T) \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^{l-1} \quad (50)$$

و یا

$$\frac{Pv}{kT} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l(T) (n\lambda^3)^{l-1} \quad (51)$$

Virial Expansion^۷

. ضرایب $a_l(T)$ ضرایب ویریال^۸ خوانده می شوند. مسلم است که ضرایب ویریال از ضرایب b_l بدست می آیند. برای این که این رابطه را بدست بیاوریم، از تقسیم رابطه (۴۰) بر (۴۱) بدست می آوریم:

$$\frac{\sum_{l=1}^{\infty} z^l b_l}{\sum_{l=1}^{\infty} l z^l b_l} = \frac{Pv}{kT} \quad (52)$$

از طرفی سمت چپ این رابطه را بر حسب بسط ویریال می نویسیم. در نتیجه خواهیم داشت:

$$\frac{\sum_{l=1}^{\infty} z^l b_l}{\sum_{l=1}^{\infty} l z^l b_l} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l(T) (n\lambda^3)^{l-1} \quad (53)$$

اما در سمت راست می توانیم بازهم به جای $\frac{\lambda^3}{v}$ از رابطه (۴۱) قرار دهیم. در نتیجه خواهیم داشت:

$$\frac{\sum_{l=1}^{\infty} z^l b_l}{\sum_{l=1}^{\infty} l z^l b_l} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l \left[\sum_{k=1}^{\infty} k z^k b_k \right]^{l-1}. \quad (54)$$

با دستکاری (طرفین وسطین) این رابطه می رسیم به:

$$\sum_{l=1}^{\infty} z^l b_l = \left(\sum_{l=1}^{\infty} l z^l b_l \right) \sum_{l=1}^{\infty} a_l \left[\sum_{k=1}^{\infty} k z^k b_k \right]^{l-1} \quad (55)$$

و یا

$$\sum_{l=1}^{\infty} z^l b_l = \sum_{l=1}^{\infty} a_l \left[\sum_{k=1}^{\infty} k z^k b_k \right]^l. \quad (56)$$

اگر این رابطه را باز کنیم شکل اش این است:

$$\begin{aligned} z + z^2 b_2 + z^3 b_3 + z^4 b_4 + \dots &= a_1 (z + 2z^2 b_2 + 3z^3 b_3 + 4z^4 b_4 + \dots) \\ &+ a_2 (z + 2z^2 b_2 + 3z^3 b_3 + 4z^4 b_4 + \dots)^2 \\ &+ a_3 (z + 2z^2 b_2 + 3z^3 b_3 + 4z^4 b_4 + \dots)^3 \\ &+ a_4 (z + 2z^2 b_2 + 3z^3 b_3 + 4z^4 b_4 + \dots)^4 + \dots \end{aligned} \quad (57)$$

مقایسه توان های متوالی z در دو طرف به سادگی نتایج زیر را می دهد:

Virial Coefficients^۸

$$\begin{aligned}
a_1 &= 1 \\
b_2 &= 2a_1b_2 + a_2 \\
b_3 &= 3a_1b_3 + 4a_2b_2 + a_3 \\
b_4 &= 4a_1b_4 + 6a_2b_3 + 4b_2^2a_2 + 3a_3(2b_2) + a_4 \dots
\end{aligned} \tag{58}$$

با حل این معادلات از بالا به پایین به سادگی به روابط زیر می‌رسیم:

$$\begin{aligned}
a_1 &= 1 \\
a_2 &= -b_2 \\
a_3 &= 4b_2^2 - 2b_3 \\
a_4 &= -20b_2^3 + 18b_2b_3 - 3b_4 \dots
\end{aligned} \tag{59}$$

به این ترتیب ضرایب ویریال یک به یک از روی ضرایب b_l محاسبه می‌شوند. در این جا یک خاصیت مهم نیز قابل مشاهده است. اگر به عبارت a_3 و هم چنین رابطه (۴۵) توجه کنیم، متوجه می‌شویم که:

$$a_3 = 4b_2^2 - 2b_3 = 4b_2^2 - 2(2b_2^2 + b_3^{irr}) = -2b_3^{irr}, \tag{60}$$

که نشان می‌دهد در ضریب ویریال سوم تنها خوشه کاهش ناپذیر باقی مانده است. این خاصیت در تمامی ضرایب ویریال مرتبه‌های بالاتر نیز برقرار است. یعنی به طور کلی می‌توان ثابت کرد که

$$a_l = -(l-1)b_l^{irr} \tag{61}$$

که در آن b_l^{irr} همان تعریف b_l را دارد با این تفاوت که تنها شامل خوشه‌های کاهش ناپذیر است.

■ تمرین: خوشه‌های کاهش ناپذیر چهارتایی را مشخص کنید و انتگرال مربوط به آنها را بنویسید. لازم نیست این انتگرال‌ها را محاسبه کنید.

۵ محاسبه دومین ضریب ویریا برای یک گاز واقعی

پس از این روابط کلی می توانیم به مثالهایی برای محاسبه ضرایب ویریا برای یک گاز واقعی بپردازیم. نیروی موثر بین دو اتم با تقریب خیلی خوب نیروی لnard-جونز است. پتانسیل لnard جونز به شکل زیر است:

$$U(r) = U_0 \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (62)$$

مقدار کمینه این پتانسیل در نقطه $r_0 = (2)^{\frac{1}{6}} \sigma$ قرار دارد و مقدار پتانسیل در این نقطه برابر با $-\frac{U_0}{4}$ است. منشاء قسمت جاذبه این نیرو قطبیدگی اربیتال های اتمی هنگام شدن آنها به یکدیگر و سپس برهم کنش این دوقطبی ها با یکدیگر است. در فاصله های نزدیک تر البته دافعه کولومبی و اصل طرد پاولی باعث پیدایش دافعه خیلی قوی بین اتم ها می شود. پتانسیل این نیرو در شکل (۱) نشان داده شده است. محاسبه دقیق دومین ضریب ویریا برای این پتانسیل به طریق تحلیلی البته ممکن نیست. می توان یا به محاسبه عددی اتکا کرد و یا اینکه با یک تقریب مناسب پتانسیل را ساده کرده و سپس ضریب ویریا را به صورت تحلیلی محاسبه کرد.

یک تقریب خوب برای این پتانسیل به شکل زیر است:

$$U(r) = \begin{cases} \infty & , \quad r < r_0 \\ -U_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 & , \quad r > r_0 \end{cases} \quad (63)$$

که در نتیجه آن خواهیم داشت:

$$f(r) = \begin{cases} -1 & , \quad r < r_0 \\ e^{\beta U_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6} - 1 \approx \beta U_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 & , \quad r > r_0 \end{cases} \quad (64)$$

حال می توانیم دومین ضریب ویریا را به ترتیب زیر و با تقسیم محدوده انتگرال به دو قسمت مجزا محاسبه کنیم:

$$\begin{aligned} a_2 &= -b_2 = -\frac{1}{2} \frac{1}{\lambda^3} \frac{1}{V} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 f(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \\ &= -\frac{1}{2} \frac{1}{\lambda^3} 4\pi \int r^2 dr f(r). \end{aligned} \quad (65)$$

و یا

$$a_2 = \frac{2\pi}{\lambda^3} \int_0^{r_0} r^2 dr + \frac{2\pi}{\lambda^3} \frac{U_0}{kT} \int_{r_0}^{\infty} r^2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \quad (66)$$

■ تمرین: این محاسبه را کامل کنید و نشان دهید که:

$$a_2 = \frac{1}{3} \frac{2\pi}{\lambda^3} r_0^3 \left(1 - \frac{U_0}{kT} \right) \quad (67)$$

■ تمرین: با استفاده از مقداری که برای دومین ضریب ویریال به دست آورده اید مراحل زیر را کامل کنید:

الف: نخست بسط ویریال را تا رتبه دو بنویسید، یعنی

$$\frac{Pv}{kT} = 1 + a_2 \frac{\lambda^3}{v} \quad (68)$$

و این معادله را به صورت زیر درآورید:

$$P = \frac{kT}{v} \left(1 + \frac{2\pi}{3} \frac{r_0^3}{v} \left(1 - \frac{U_0}{kT} \right) \right) \equiv \frac{kT}{v} \left(1 + \frac{B_2(T)}{v} \right) \quad (69)$$

که در آن

$$B_2(T) := \frac{2\pi r_0^3}{3} \left(1 - \frac{U_0}{kT} \right). \quad (70)$$

ب: معادله حالت واندراوالس یعنی

$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) \approx kT \quad (71)$$

در نظر بگیرید. با در نظر گرفتن تقریب $b \ll v$ این معادله را به صورت زیر بازنویسی کنید.

$$P = \frac{kT}{v} \left(1 + \frac{b - \frac{a}{kT}}{v} \right). \quad (72)$$

پ: مقادیر پارامترهای پدیده شناختی a و b را تعیین کنید و نشان دهید که:

$$b = \frac{2\pi r_0^3}{3}, \quad a = \frac{2\pi r_0^3}{3} U_0. \quad (73)$$

■ تمرین: برای یک گاز می توان با تقریب پتانسیل زیر را بین اتم ها در نظر گرفت:

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r < 0 \\ -v_0, & 0 \leq r \leq r_0 \\ 0 & r_0 < r. \end{cases} \quad (74)$$

دومین ضریب ویریال را برای این گاز بدست آورید. ضریب تراکم پذیری گاز را نیز محاسبه کنید.

۶ بسط خوشه ای برای سیستم های کوانتومی

برای تعمیم بسط خوشه ای کلاسیک به سیستم های کوانتومی می بایست به چند نکته مهم توجه کنیم. نکته اول اصل طرد پاولی است که باعث می شود فضای هیلبرت مجموعه ای از ذرات یکسان به زیرفضای خاصی که در آن حالت ها یا کاملاً متقارن یا کاملاً پادمتقارن اند محدود شود. نکته دوم هم اینکه در سیستم های کوانتومی به دلیل جابجا نشدن عملگرهای مربوط به تکانه و مکان نمی توانیم تابع پارش را به دو قسمت مجزا که یکی ناشی از انرژی جنبشی و دیگری ناشی از برهم کنش های بین ذرات است تجزیه کنیم. همین تفاوت ها انجام بسط خوشه ای را برای سیستم های کوانتومی بسیار دشوار می کند. برای فهم بهتر این نکات نخست دقت می کنیم که هامیلتونی یک دستگاه N ذره ای که از ذرات یکسان تشکیل شده با عملگرهای جایگشت جابجا می شود. به عبارت دیگر:

$$[H, P] = 0, \quad P \in S_N. \quad (۷۵)$$

در اینجا S_N گروه جایگشت بین این ذرات است و P هر عضو دلخواهی از این گروه است. اگر فضای هیلبرت یک ذره را با V نمایش دهیم، آنگاه فضای هیلبرت N ذره عبارت است از $V_N := V \otimes V \otimes V \cdots V$ که بردارهای پایه آن عبارتند از:

$$\{|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\rangle\} \quad (۷۶)$$

اما فضای هیلبرت بوزون ها و فرمیون ها تمامی این فضا نیست بلکه به ترتیب زیرفضای کاملاً متقارن یا کاملاً پادمتقارن از این فضا است. این دو زیرفضا را به ترتیب با V_+ و V_- نشان می دهیم. بردارهای این دو فضا به ترتیب دارای این خاصیت اند:

$$P|\psi\rangle = (\pm)^{|P|}|\psi\rangle, \quad (۷۷)$$

که در آن $|P|$ درجه جایگشت P است. از این به بعد برای تشخیص فضاها و هم چنین حالت های پایه و عملگرهای مربوط به بوزون ها و فرمیون ها علامت ζ را به کار می بریم. این علامت برای بوزون ها برابر با $+1$ و برای فرمیون ها -1 است. بنابراین رابطه قبلی را می توان به صورت زیر نوشت:

$$P|\psi\rangle_\zeta = \zeta^{|P|}|\psi\rangle_\zeta. \quad (۷۸)$$

بردارهای پایه این فضاها به ترتیب زیر تعریف می شود:

$$|r_1, r_2, \dots, r_N\rangle_\zeta := \frac{1}{N!} \sum_{P \in S_N} \zeta^{|P|} |r_{P1}, r_{P2}, \dots, r_{PN}\rangle \quad (۷۹)$$

■ تمرین:

ثابت کنید که بهنجارش این بردارهای پایه به شکل زیر است:

$${}_{\zeta}\langle r'_1, r'_2, \dots, r'_N | r_1, r_2, \dots, r_N \rangle_{\zeta} = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \delta(r_1 - r'_1) & \delta(r_1 - r'_2) & \delta(r_1 - r'_N) \\ \delta(r_2 - r'_1) & \delta(r_2 - r'_2) & \delta(r_2 - r'_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \delta(r_N - r'_1) & \delta(r_N - r'_2) & \delta(r_N - r'_N) \end{vmatrix}_{\zeta} \quad (۸۰)$$

که در طرف راست برای بوزون ها پرمنت^۹ و برای فرمیون ها دترمینان را محاسبه می کنیم. منظور از پرمنت یک ماتریس همان عبارت دترمینان است با این تفاوت مهم که هیچ گونه علامت منفی بین جملات مختلف وجود ندارد.

■ تمرین: بردارهای پایه فضای دو ذره ای و سه ذره ای را بنویسید و بهنجارش آنها را معین کنید.

■ عملگر N ذره ای زیر را تعریف می کنیم.

$$S = \frac{1}{N!} \sum_{P \in S_N} (\zeta)^{|P|} P.$$

به این ترتیب می توانیم بنویسیم:

$$|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\rangle_{\zeta} = S |\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\rangle. \quad (۸۱)$$

■ تمرین: نشان دهید که این عملگر یک عملگر تصویرگراست، یعنی

$$S^2 = S.$$

برای سیستم دو ذره ای و سه ذره ای عملگر S را بنویسید. مثلاً برای دو ذره داریم: $S = \frac{1}{2}(I + P_{1,2})$.

■ تمرین: نشان دهید که این بردارها دارای رابطه کامل بودن زیر هستند:

$$\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N |\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\rangle_{\zeta} {}_{\zeta}\langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N| = S \quad (۸۲)$$

دقت کنید که عملگر S روی فضای V_{ζ} مثل عملگر واحد عمل می کند.

■ تمرین: درستی این موضوع را برای زیرفضاهای دو ذره ای فرمیونی و بوزونی تحقیق کنید. یعنی ثابت کنید که روی فضاهای چندذره ای عملگر S مثل واحد عمل می کند.

حال به محاسبه تابع پارش می پردازیم. می دانیم که تابع پارش برابر است با:

$$Z_N = \text{Tr}_{\zeta}(e^{-\beta H}) \quad (۸۳)$$

که در آن Tr_{ζ} به معنای محاسبه رد روی فضای V_{ζ} است. بنابراین خواهیم داشت:

$$Z_N = \text{Tr}_{\zeta}(e^{-\beta H}) = \text{Tr}(e^{-\beta H} S)$$

^۹ Permanent

$$\begin{aligned}
&= \text{Tr}(e^{-\beta H} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N |r_1, r_2, \cdots r_N\rangle_\zeta \langle r_1, r_2, \cdots r_N|) \\
&= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \langle r_1, r_2, \cdots r_N| e^{-\beta H} |r_1, r_2, \cdots r_N\rangle_\zeta
\end{aligned} \tag{۸۴}$$

حال دقت می کنیم که عملگر S با هامیلتونی بس ذره ای جابجا می شود زیرا همه ذرات مثل هم هستند و در پتانسیل خارجی یکسان قرار دارند. بنابراین

$$[H, S] = 0$$

بنابراین با توجه به رابطه (۸۴) و رابطه (۸۱) می توانیم بنویسیم:

$$\begin{aligned}
Z_N &= \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \langle r_1, \cdots r_N | S e^{-\beta H} S | r_1, \cdots r_N \rangle \\
&= \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \langle r_1, \cdots r_N | e^{-\beta H} S^2 | r_1, \cdots r_N \rangle \\
&= \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \langle r_1, \cdots r_N | e^{-\beta H} S | r_1, \cdots r_N \rangle = \text{Tr}(e^{-\beta H} S),
\end{aligned} \tag{۸۵}$$

که در آن در سطر اول از رابطه (۸۱) و در سطر دوم از رابطه $[H, S] = 0$ و بالاخره در سطر آخر از رابطه $S^2 = S$ استفاده کرده ایم. به این ترتیب محاسبه تابع پارش یک سیستم بس ذره ای روی زیرفضای هیلبرت فرمیونی یا بوزونی تبدیل می شود به محاسبه رد یک عملگر جدید روی کل فضای هیلبرت معمولی (یعنی فضایی که دیگر پادمتقارن یا پادمتقارن نیست). یعنی:

$$Z_N = \text{tr}(e^{-\beta H} S). \tag{۸۶}$$

این عملگر جدید عبارت است از $e^{-\beta H} S$ که در آن S ناشی از آمار ذرات بوزونی یا فرمیونی و $e^{-\beta H}$ مثل همیشه ناشی از انرژی جنبشی و پتانسیل ذرات است. به این ترتیب اثرات این دو عامل به روشنی از یکدیگر تفکیک شده اند. به خاطر بیاوریم که تابع پارش کلاسیک را به صورت زیر جدا کرده بودیم:

$$Z_N = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} Q_N \tag{۸۷}$$

که در آن عبارت $\frac{1}{\lambda^{3N} N!}$ تابع پارش آزاد و Q_N تابع پارش مختصاتی بود که دربردارنده آثار برهم کنش های بین ذرات است. به همین ترتیب برای آنکه بتوانیم صورت بندی بسط خوشه ای را برای سیستم های کوانتومی با سیستم های کلاسیک به خوبی مقایسه کنیم، رابطه (۸۶) را به صورت زیر بازنویسی می کنیم:

$$Z_N = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \text{Tr}(W_N) \tag{۸۸}$$

که در آن

$$W_N = N! \lambda^{3N} e^{-\beta H} S. \tag{۸۹}$$

به این ترتیب می بینیم آنچه که جای تابع پارش مختصاتی را در حالت کوانتومی گرفته است عبارت $\text{Tr}(W_N) = \lambda^{3N} N! \text{Tr}(e^{-\beta H} S)$ است. بهتر است هر دو تابع پارش را در اینجا گردهم آوریم:

$$Q_N = \int dr_1 dr_2 \cdots dr_N e^{-\beta \sum_{i < j} U(r_i - r_j)} \quad \text{مکانیک آماری کلاسیک} \quad (90)$$

$$Q_N = \int dr_1 dr_2 \cdots dr_N W(r_1, r_2, \cdots r_N) \quad \text{مکانیک آماری کوانتومی} \quad (91)$$

که در آن

$$W(r_1, r_2, \cdots r_N) := \langle r_1, r_2, \cdots r_N | W_N | r_1, r_2, \cdots r_N \rangle.$$

بنابراین برای فهم بهتر بسط خوشه ای می بایست عناصر قطری ماتریسی W_N را بفهمیم.

■ تمرین: نشان دهید که

$$\langle r_1 | W_1 | r'_1 \rangle = e^{-\frac{|r_1 - r'_1|^2}{\lambda}},$$

که از آن نتیجه می شود:

$$W(r_1) = \langle r_1 | W_1 | r_1 \rangle = 1.$$

■ تمرین: در این تمرین فرض کنید که هیچ برهم کنشی وجود ندارد. عنصر ماتریسی $\langle r_1, r_2 | W_2 | r'_1, r'_2 \rangle$ را حساب کنید و نشان دهید که:

$$\langle r_1, r_2 | W_2 | r'_1, r'_2 \rangle = \begin{vmatrix} f(r_1 - r'_1) & f(r_1 - r'_2) \\ f(r_2 - r'_1) & f(r_2 - r'_2) \end{vmatrix} \quad (92)$$

که در آن

$$f(r) = e^{-2\pi \frac{r^2}{\lambda^2}}. \quad (93)$$

به خصوص اگر به عنصر ماتریسی $\langle r_1, r_2 | W_2 | r_1, r_2 \rangle$ نگاه کنیم متوجه می شویم که

$$\langle r_1, r_2 | W_2 | r_1, r_2 \rangle = \begin{vmatrix} 1 & f(r_1 - r_2) \\ f(r_2 - r_1) & 1 \end{vmatrix} \quad (94)$$

که نشان دهنده این است که اگر $|r_1 - r_2|$ خیلی بزرگتر از طول موج گرمایی باشد، این عنصر ماتریسی به سمت یک میل می کند:

$$W_2 \longrightarrow 1 \quad |r_1 - r_2| \gg \lambda. \quad (95)$$

■ تمرین: بازهم برای وقتی که برهم کنش نداریم، نشان دهید که :

$$\langle r_1, r_2, \cdots r_N | W_N | r'_1, r'_2, \cdots r'_N \rangle = \begin{vmatrix} f(r_1 - r'_1) & f(r_1 - r'_2) & \cdots & f(r_1 - r'_N) \\ f(r_2 - r'_1) & f(r_2 - r'_2) & \cdots & f(r_2 - r'_N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ f(r_N - r'_1) & f(r_N - r'_2) & \cdots & f(r_N - r'_N) \end{vmatrix} \quad (96)$$

$$f(r) = e^{-2\pi \frac{r^2}{\lambda^2}} \text{ که در آن}$$

■ تمرین:

عنصر ماتریسی زیر را در نظر بگیرید:

$$W_3(r_1, r_2, r_3) = \begin{vmatrix} 1 & f(r_1 - r_2) & f(r_1 - r_3) \\ f(r_2 - r_1) & 1 & f(r_2 - r_3) \\ f(r_3 - r_1) & f(r_3 - r_2) & 1 \end{vmatrix} \quad (97)$$

رفتار حدی این عنصر ماتریسی را وقتی که وقتی که $|r_1 - r_2| \gg \lambda$, $|r_1 - r_3| \gg \lambda$ است مطالعه کنید. نشان دهید که در این حد داریم:

$$W_3(r_1, r_2, r_3) \longrightarrow W_2(r_2, r_3). \quad (98)$$

■ تمرین: عنصر ماتریسی $W_4(r_1, r_2, r_3, r_4) \equiv \langle r_1, r_2, r_3, r_4 | W_4 | r_1, r_2, r_3, r_4 \rangle$ را در نظر بگیرید و نشان دهید که در یک حالت حدی وقتی

فاصله جفت ذرات ۱ و ۲ از جفت ذرات ۳ و ۴ خیلی بیشتر از λ است، داریم:

$$W_4(r_1, r_2, r_3, r_4) \longrightarrow W_2(r_1, r_2)W_2(r_3, r_4). \quad (99)$$

■ تمرین: به طور کلی ثابت کنید که هرگاه مجموعه ذرات در دو گروه جداگانه A و B قرار بگیرند که فاصله آنها از یکدیگر خیلی بیشتر از فاصله

گرمایی باشد، رابطه زیر برقرار است:

$$W(r_1, \dots, r_i, \dots, r_{N_A}; r_{N_A+1}, \dots, r_j, r_{N_A+N_B}) \approx W(r_1, \dots, r_i, \dots, r_{N_A})W(r_{N_A+1}, \dots, r_j, \dots, r_{N_A+N_B}), \quad (100)$$

آنچه که تا کنون در باره نحوه خوشه خوشه شدن تابع $W(r_1, r_2, \dots, r_N)$ گفتیم متکی بر محاسبه دقیق این تابع برای حالت بدون برهم کنش بود.

وقتی که برهم کنش داریم طبیعتاً نمی توان این تابع را محاسبه کرد اما به دلایل شهودی و حسی می توان انتظار داشت که بازهم همان نوع ساختار خوشه

ای برقرار باشد. به همین دلیل است که توابع $U(r_1, r_2, \dots, r_N)$ را به صورت زیر تعریف می کنیم. (برای سادگی قرار گذاشته ایم که معنای $W(1, 2)$

همان $W(r_1, r_2)$ باشد و الی آخر.)

$$W(1) =: U(1)$$

$$W(1, 2) =: U(1)U(2) + U(1, 2)$$

$$W(1, 2, 3) =: U(1)U(2)U(3) + U(1, 2)U(3) + U(1, 3)U(2) + U(2, 3)U(1) + U(1, 2, 3)$$

$$W(1, 2, 3, 4) =: U(1)U(2)U(3)U(4) + U(1, 2)U(3, 4) + U(1, 3)U(2, 4) + \dots$$

$$+ U(1)U(2, 3, 4) + \dots U(1, 2, 3)U(4) + U(1, 2, 3, 4). \quad (101)$$

اگر به ساختار این جملات دقت کنیم می بینیم به همان شیوه که تابع پارش کلاسیک Z_N را بر حسب خوشه ها بسط دادیم، در این جا هم می توانیم تابع

پارش را بر حسب خوشه ها بسط دهیم. تنها چیزی که متفاوت است عبارت مربوط به خوشه هاست. در واقع تمامی استدلال های ترکیبیاتی که در آن جا به

کار بردیم در اینجا نیز بی کم و کاست برقرارند. به همین جهت آن استدلال ها را به تفصیل تکرار نمی کنیم. نتیجه این خواهد بود:

$$Z_N = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \sum' \prod_{\{m_l\}} \frac{N!}{l!^{m_l} m_l!} J_1^{m_1} J_2^{m_2} \dots J_l^{m_l} \dots \quad (۱۰۲)$$

که در آن مثل حالت کلاسیک، جمع روی تمام m_l هایی است که در قید $\sum_{l=1}^{\infty} l m_l = N$ صدق کنند و

$$J_l = \int dr_1 dr_2 \dots dr_l U(r_1, r_2, \dots r_l). \quad (۱۰۳)$$

می توان عبارت (۱۰۲) را به ترتیب زیر ساده کرد:

$$Z_N = \sum' \prod_{\{m_l\}} \frac{1}{m_l!} \left(\frac{J_l}{l! \lambda^{3l}} \right)^{m_l} \quad (۱۰۴)$$

با تعریف

$$b_l := \frac{1}{l! \lambda^{3(l-1)} V} J_l$$

و یا

$$b_l := \frac{1}{l! \lambda^{3(l-1)} V} \int dr_1 dr_2 \dots dr_l U(r_1, r_2, \dots r_l), \quad (۱۰۵)$$

عبارت (۱۰۴) به شکل زیر در می آید:

$$Z_N = \sum' \prod_{\{m_l\}} \frac{1}{m_l!} \left(\frac{V b_l}{\lambda^3} \right)^{m_l} \quad (۱۰۶)$$

از آنجا که این جمع یک جمع مقید است می توانیم از آنزامل گراندکانونیک استفاده کنیم و بنویسیم:

$$\begin{aligned} \ln Z(z, V, T) &= \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N = \sum_{\{m_l\}=0}^{\infty} \prod_{l=1}^{\infty} \frac{1}{m_l!} \left(\frac{z^l V b_l}{\lambda^3} \right)^{m_l} \\ &= \prod_{l=1}^{\infty} \sum_{m_l=0}^{\infty} \frac{1}{m_l!} \left(\frac{z^l V b_l}{\lambda^3} \right)^{m_l} \\ &= \prod_{l=1}^{\infty} \exp\left(\frac{V}{\lambda^3} z^l b_l\right) \\ &= \exp\left(\frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} z^l b_l\right) \end{aligned} \quad (۱۰۷)$$

و در نتیجه

$$\ln Z(z, V, T) = \frac{PV}{kT} = \frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} z^l b_l \quad (۱۰۸)$$

و

$$N = z \frac{\partial \ln Z(z, V, T)}{\partial z} = \frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} l z^l b_l. \quad (۱۰۹)$$

از ترکیب این دو رابطه به همان شکلی که در مورد گاز کلاسیک دیدیم، می توان به بسط ویریاال یعنی رابطه (۵۰) رسید. از آنجا که نوع بسط های بالا با گاز کلاسیک یکی است رابطه ضرایب ویریاال نیز با ضرایب b_l به همان شکل گاز کلاسیک خواهد بود. یعنی روابط (۵۹) در اینجا نیز برقرارند. تنها چیزی که تفاوت دارد عبارت های مربوط به ضرایب b_l است که در حالت کلاسیک توسط رابطه (۳۰) و در حالت کوانتومی توسط رابطه (۱۰۵) داده می شوند.

۷ محاسبه ضرایب بسط خوشه ای کوانتومی

دیدیم که بسط خوشه ای کوانتومی نیازمند محاسبه ضرایب b_l مطابق با تعریف (۱۰۵) است. برای محاسبه انتگرال موجود در b_l می بایست $U_l(r_1, r_2, \dots, r_l)$ را تعیین کنیم و خود این عبارت بر حسب $W_l(r_1, r_2, \dots, r_l)$ و جملات مشابه W_k با $k < l$ محاسبه می شود. به عنوان مثال داریم:

$$b_1 = \frac{1}{V} \int dr U_1(r) = \frac{1}{V} \int dr W_1(r) \quad (110)$$

■ تمرین: نشان دهید که همواره داریم

$$b_1 = 1$$

هم چنین داریم:

$$\begin{aligned} b_2 &= \frac{1}{\lambda^3 V} \int dr_1 dr_2 U(r_1, r_2) \\ &= \frac{1}{2\lambda^3 V} \int dr_1 dr_2 [W(r_1, r_2) - W(r_1)W(r_2)]. \end{aligned} \quad (111)$$

عنصر اصلی در این محاسبه تعیین عنصر ماتریسی $2! \lambda^6 \langle r_1, r_2 | \hat{W} | r_1, r_2 \rangle := W(r_1, r_2)$ است. در محاسبه ضرایب بالاتر بسط یعنی b_l ها نیز می بایست عناصر ماتریسی این عملگر را برای تعداد ذرات بیشتر حساب کنیم. از روابط (۵۸) می دانیم که برای محاسبه ضریب ویریاال a_l می بایست ضرایب $b_1, b_2, \dots, b_l$ را محاسبه کنیم. محاسبه همه این ضرایب نیز نیازمند دانستن عناصر ماتریسی $W(r_1), W(r_1, r_2), \dots, W(r_1, \dots, r_l)$ است. می دانیم که $W(r_1)$ برابر با 1 است. $W(r_1, r_2)$ را می توان با زحمت یعنی با حل معادله دو ذره ای شرودینگر که در آن دو ذره تحت پتانسیل $\Omega(r_1 - r_2)$ قرار دارند حل کرد. این مسئله با رفتن به مختصات مرکز جرم و مختصات نسبی به یک مسئله تک ذره ای تبدیل می شود که در مکانیک کوانتومی به تفصیل مطالعه شده و تکنیک های زیادی برای حل آن ابداع شده است. به این ترتیب می توانیم ضریب ویریاال a_2 را به صورت تحلیلی و بدون به کار بردن یک روش احتمالی حساب کنیم. (البته معنای این حرف این نیست که ما می توانیم معادله شرودینگر را به صورت تحلیلی برای هر پتانسیلی حل کنیم، زیرا محاسبه b_2 واقعا نیازمند تعیین تمام طیف انرژی نیست.) اما برای محاسبه ضرایب ویریاال بعدی نیازمند حل معادله شرودینگر برای چند ذره هستیم و تا کنون روش های تحلیلی برای حل چنین معادله ای موفق نبوده اند. برای محاسبه این ضرایب می بایست یک روش احتمالی به کار ببریم. در زیر این روش احتمالی را توضیح می دهیم.

اگر به رابطه بین U_l و W_l نگاه کنیم متوجه می شویم که برای محاسبه U_l می بایست تمام W_k را برای $k \leq l$ حساب کنیم. تمام مفاهیم و روش های محاسبه را می توان از یک مثال ساده یعنی محاسبه b_3 یاد گرفت. از آنجا که در رتبه قبلی $W_2(r_1, r_2)$ را حساب کرده ایم مسئله ما تبدیل می شود به محاسبه $W_3(r_1, r_2, r_3)$.

سوال این است که این محاسبه چگونه انجام می شود. با توجه به تعریف $W_3(r_1, r_2, r_3)$ این کار محتاج محاسبه عناصر ماتریسی $\langle r_1, r_2, r_3 | e^{-\beta H} | r'_1, r'_2, r'_3 \rangle$ است که در آن (r'_1, r'_2, r'_3) جایگشتی از (r_1, r_2, r_3) است و H هامیلتونی سه ذره است یعنی

$$H \equiv T + \Omega = \frac{P_1^2}{2m} + \frac{P_2^2}{2m} + \frac{P_3^2}{2m} + \Omega_{12} + \Omega_{13} + \Omega_{23}. \quad (112)$$

هدف ما محاسبه $e^{-\beta H}$ بدون محاسبه تمامی طیف هامیلتونی سه ذره است. آنچه که از این به بعد می گوئیم کاملاً کلی است و ربطی به این که تنها با سه ذره سر و کار داریم ندارد. حتی به فرم پتانسیل هم که آیا دو ذره ای یا بیشتر است ندارد.

هدف اصلی ما محاسبه عناصر ماتریسی عملگر $e^{-\beta(T+\Omega)}$ است که در آن T انرژی جنبشی ذرات و Ω انرژی پتانسیل ذرات است.

$$T = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m} \quad \Omega = \sum_{i < j} \Omega_{ij} \quad (113)$$

فرض این است که برهم کنش ها کوچک هستند و می توانیم یک بسط اختلالی بر حسب قوای متوالی Ω ترتیب بدهیم. برای این کار از همان روشی استفاده می کنیم که در تصویر برهم کنش یا تصویر دیراک در مکانیک کوانتومی به کار می بریم. باید دقت کنیم که این استفاده تنها یک استفاده فنی و محاسباتی است و به این شکل نشان دهنده هیچ نوع ارتباط مفهومی بین مکانیک کوانتومی و مکانیک آماری نیست. به این منظور عملگر زیر را تعریف می کنیم:

$$R(\beta) := e^{\beta T} e^{-\beta H}. \quad (114)$$

دقت کنید که $R(0) = I$. با مشتق گیری نسبت به β بدست می آوریم:

$$\begin{aligned} \frac{dR}{d\beta} &= e^{\beta T} T e^{-\beta H} + e^{\beta T} (-H) e^{-\beta H} \\ &= -e^{\beta T} \Omega e^{-\beta H} \end{aligned} \quad (115)$$

و یا با تعریف

$$\Omega_I(\beta) = e^{\beta T} \Omega e^{-\beta T},$$

$$\frac{dR}{d\beta} = -(e^{\beta T} \Omega e^{-\beta T}) R = -\Omega_I(\beta) R(\beta). \quad (116)$$

دقت کنید که خود برهم کنش ها یعنی $\Omega = \sum_{i < j} \Omega_{ij}$ به دما بستگی ندارند ولی با تعریفی که از $\Omega_I(\beta)$ داریم، این عملگر به دما بستگی پیدا می کند. این درست شبیه همان اتفاقی است که در رفتن از تصویر شرودینگر به تصویر دیراک یا تصویر برهم کنش 10 می افتد یعنی پتانسیل مستقل از زمان وابسته

¹⁰ Dirac Picture or Interaction Picture

به زمان می شود.

حل فرمال معادله (۱۱۶) عبارت است از:

$$R(\beta) = I - \int_0^\beta \Omega_I(\beta_1) R(\beta_1) d\beta_1. \quad (117)$$

با تکرار این رابطه به بسط اختلالی زیر می رسم:

$$R(\beta) = I - \int_0^\beta \Omega_I(\beta_1) d\beta_1 + \int_0^\beta d\beta_1 \int_0^{\beta_1} d\beta_2 \Omega_I(\beta_1) \Omega_I(\beta_2) - \dots. \quad (118)$$

می توان گفت که این رابطه یک بسط دمای بالاست، به این معنا که وقتی اندازه درایه های Ω_I یا همان Ω نسبت به kT کوچک باشند، جملات متوالی بسط که از مرتبه $\Omega d\beta$ هستند کوچک خواهند بود. از آنجا که $\Omega_I(\beta) = e^{\beta T} \Omega e^{-\beta T}$ و هم چنین با توجه به تعریف $R(\beta) = e^{\beta T} e^{-\beta H}$ بدست می آوریم:

$$\begin{aligned} e^{-\beta H} = e^{-\beta T} R(\beta) &= e^{-\beta T} \\ &- \int_0^\beta d\beta_1 e^{-(\beta-\beta_1)T} \Omega e^{-\beta_1 T} \\ &+ \int_0^\beta \int_0^{\beta_1} d\beta_1 d\beta_2 e^{-(\beta-\beta_1)T} \Omega e^{-(\beta_1-\beta_2)T} \Omega e^{-\beta_2 T} \\ &- \dots. \end{aligned} \quad (119)$$

اگر چه این بسط کاملاً کلی است اما اکنون به یاد می آوریم که قرار بود از این بسط برای محاسبه تابع سه ذره ای استفاده کنیم یعنی اینکه H از نوع (۱۱۲) است. در رتبه صفرم داریم:

$$\begin{aligned} \langle r_1, r_2, r_3 | W | r'_1, r'_2, r'_3 \rangle^{(0)} &= \langle r_1, r_2, r_3 | e^{-\beta T} | r'_1, r'_2, r'_3 \rangle \\ &= \langle r_1 | e^{-\beta \frac{P_1^2}{2m}} | r'_1 \rangle \langle r_2 | e^{-\beta \frac{P_2^2}{2m}} | r'_2 \rangle \langle r_3 | e^{-\beta \frac{P_3^2}{2m}} | r'_3 \rangle \\ &= f(r_1 - r'_1) f(r_2 - r'_2) f(r_3 - r'_3), \end{aligned} \quad (120)$$

که در آن

$$f(r) = e^{-2\pi \frac{r^2}{\lambda^2}}. \quad (121)$$

دطبیعی است که در رتبه صفرم آثار برهم کنش ها دیده نمی شود و می بایست لااقل رتبه اول را در نظر بگیریم. در این رتبه جمله زیر می بایست به (۱۲۰) اضافه شود:

$$\langle r_1, r_2, r_3 | W | r'_1, r'_2, r'_3 \rangle^{(1)} = \int_0^\beta d\beta_1 \langle r_1, r_2, r_3 | e^{-(\beta-\beta_1)T} \Omega e^{-\beta_1 T} | r'_1, r'_2, r'_3 \rangle \quad (122)$$

عنصر ماتریسی ای که در این انتگرال وجود دارد علی الاصول قابل محاسبه است.

■ تمرین: نشان دهید که برای پتانسیل هسته سخت یعنی برای $\Omega(r_i - r_j) = \omega \delta^3(r_i - r_j)$ عنصر ماتریسی فوق به شکل زیر است:

$$\langle r_1, r_2, r_3 | W | r'_1, r'_2, r'_3 \rangle^{(1)} = \omega^3 \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 e^{-\frac{2\pi}{\lambda^2} (\sum_{i=1}^3 |\mathbf{r}_i - \mathbf{x}_i|^2) - \frac{2\pi}{\mu^2} (\sum_{i=1}^3 |\mathbf{r}'_i - \mathbf{x}_i|^2)} \quad (123)$$

که در آن

$$\lambda = \sqrt{\frac{h^2(\beta - \beta_1)}{2\pi m}} \quad \mu = \sqrt{\frac{h^2(\beta_1)}{2\pi m}}. \quad (124)$$

قرار دادن این عنصر ماتریسی در انتگرال (۱۲۲) منجر به یک انتگرال گاوسی می شود. این محاسبه سرراست ولی طولانی است و بخش نهایی آن حتما می بایست به صورت عددی انجام شود. به این ترتیب می توان سومین ضریب ویریا را نیز بدست آورد. این مثال نشان می دهد که محاسبه ضرایب ویریا برای یک گاز واقعی کوانتومی از طریق بسط خوشه ای علی الاصول امکان پذیر است به این معنا که می توان نهایتا مسئله را به محاسبه عددی انتگرال هایی تقلیل داد که براحتی توسط رایانه های شخصی انجام پذیرند. اما پیداست که این روش محاسبه طولانی و پرزحمت است. سوال این است که آیا فرمالیزم بهتر و موثرتری برای مطالعه ذرات یکسان وجود دارد؟ پاسخ این سوال مثبت است و در درس های آینده به شرح آن خواهیم پرداخت.

۸ مسئله ها:

■ مسئله یک: یک گاز سه بعدی از اتم هایی به شکل کره های بسیار سخت با شعاع σ تشکیل شده. پتانسیل بین این کره ها به شکل زیر است:

$$U(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \quad (125)$$

ضریب ویریا دوم برای این گاز را حساب کنید و از آنجا معادله حالت گاز را بنویسید. تراکم پذیری آن را نیز در این رتبه حساب کنید. انرژی گاز را نیز حساب کنید.

■ مسئله دو: پتانسیل بین دو اتم از یک گاز به شکل زیر است:

$$U(r) = \epsilon \cos(qr) \theta(\sigma - r) \quad (126)$$

که در آن σ و r دو پارامتر ثابت هستند. ضریب ویریا دوم و معادله حالت گاز و هم چنین تراکم پذیری گاز را در رتبه دوم حساب کنید. انرژی گاز و ظرفیت گرمایی ویژه آن را نیز حساب کنید.

■ مسئله سه: در مسئله یک اگر اتم ها را به شکل دایره های سخت با همان پتانسیل در نظر بگیریم معادله حالت به چه صورتی درخواهد آمد؟

■ مسئله چهار: در یک بعد دستگاهی از میله های به طول a تشکیل شده است. این میله ها با پتانسیلی به شکل زیر برهم کنش می کنند که در آن ϵ و λ پارامتر هستند و $|x|$ فاصله بین مرکز میله هاست.

$$U(x) = \begin{cases} \infty & |x| < a \\ -\epsilon e^{-|x|/\lambda} & |x| \geq a. \end{cases}$$

الف: دومین ضریب ویریال را محاسبه کنید.

ب: معادله حالت را تا مرتبه دو از ϵ حساب کنید.